ZEITSCHRIFT
FÜR
KRISTALLOGRAPHIE

(KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK
KRISTALLCHEMIE)

BEGRÜNDET VON P. GROTH

HERAUSGEBER UND SCHRIFTLEITER

PROFESSOR DR. PAUL NIGGLI

UND

PROF. DR. M. v. LAUE, PROF. DR. P. P. EWALD
PROF. DR. K. FAJANS

*

VIERUNDSECHZIGSTER BAND

MIT 102 TEXTFIGUREN UND 1 TAFEL

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
IN LEIPZIG 1926

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT CORPORATION
111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT COMPANY LIMITED
Berkeley Square House, London, W. 1

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

Inhaltsverzeichnis des vierundsechzigsten Bandes.

Heft V/VI. (Geschlossen am 1. Dezember 1926.)

I. Über die Struktur von Verbindungen des Typus $MeXO_4$.

Von

W. Basche und **H. Mark** in Berlin-Dahlem.

(Mit 9 Textfiguren.)

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

Die röntgenographische Strukturbestimmung bildet insofern ein besonders feines Hilfsmittel zur Untersuchung des kristallisierten Aggregatzustandes, als es mit ihrer Hilfe möglich ist, aus den Lagen und Intensitäten der Interferenzmaxima direkt Rückschlüsse auf die Lage der beugenden Punkte im Raum zu ziehen. Die bisherige Erfahrung hat gelehrt, daß es gestattet ist, das Atom bezüglich seines Beugungsvermögens für Röntgenstrahlen in erster Annäherung als Beugungszentrum von punktuellem Wert aufzufassen[1]), und daß die Amplituden der sekundären Kugelwellen ohne Rücksicht auf die Eigenfrequenzen des Atoms in erster Annäherung einfach proportional der Elektronenzahl gesetzt werden können[2]). Diese Annäherung schmiegt sich um so besser an die tatsächlichen Verhältnisse an, je weiter die Eigenfrequenzen der den Kristall bildenden Atome von den verwandten Röntgenfrequenzen entfernt liegen, je weniger also Resonanzphänomene zu befürchten sind.

Die Identitätsperioden, welche man auf diese Weise erhält, haben allerdings nur die Bedeutung, daß zwei als identisch erkannte Atome sich bezüglich ihres Vermögens, Röntgenstrahlen zu zerstreuen, identisch verhalten, während es durchaus eintreten kann, daß sie in bezug auf andere physikalische Eigenschaften voneinander abweichen. So sind z. B. das Kaliumion und das Chlorion hinsichtlich der Beugung der Röntgenstrahlen äußerst ähnlich, in anderen Eigenschaften aber (Gewicht, Volumen) sehr verschieden voneinander.

Während man also bei der Deutung der Röntgeninterferenzen sehr weit kommt, selbst wenn man von allen inneren Elektronenbewegungen der Atome absieht, ist es für das theoretische Verständnis der kristalloptischen Erscheinungen durchaus nötig[3]), die Eigenfrequenzen der Atome zu berücksichtigen, so daß man ein auch die Kristalloptik quantitativ wiedergebendes Strukturmodell als einen höheren Grad der Annäherung an die Wirklichkeit bezeichnen darf, als ein Modell, das nur die Röntgenintensitäten erklärt. Die richtigen optischen Eigenschaften eines Kristalls müssen dadurch herauskommen, daß man die röntgenographisch gefundene geometrische Lage der Atome mit den aus der Optik bekannten Atom-

---

1) Debye u. Scherrer, Physik. Zeitschr. **19**, 474 (1918). Bei leichten Elementen und kurzen Wellen macht sich jedoch der Einfluß der Atomform geltend. Vgl. D. R. Hartree, Phil. Mag. **50**, 289 (1925); W. L. Bragg, Phil. Mag. **50**, 306 (1952).

2) W. H. u. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **A 88**, 428 (1913), ferner W. H. u. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **89**, 277 (1913); **89**, 248 (1913); **91**, 1 (1914); Phil. Mag. **28**, 355 (1914); W. L. Bragg, Phil. Mag. **50**, 306 (1925).

3) P. P. Ewald, Ann. d. Physik **49**, 1—38, 117—143 (1916).

eigenschaften kombiniert. Wenn man hierbei nicht in Übereinstimmung mit der Erfahrung gelangt, so stehen drei Auswege zur Verfügung:

1. Es kann die durch die Ewald-Bornsche Theorie gegebene Verknüpfung zwischen Gitterstruktur und Kristalloptik verfehlt sein.

2. Es können die bei der Durchführung der Theorie gemachten speziellen Annahmen nicht zutreffen.

3. Es kann die aus den Röntgeninterferenzen und ihren Intensitäten abgeleitete Gitterstruktur unrichtig sein.

Das erste Bedenken ist dasjenige, welches man wohl am ehesten als unwahrscheinlich ablehnen wird; denn die Wellenoptik der Kristallgitter ist eine Anwendung der Maxwell-Lorentzschen Theorie auf regelmäßig im Raum verteilte Oszillatoren, ohne daß irgendwelche neue Hypothesen hinzugenommen werden müßten. Da man sich auf dem Gebiet der reinen Interferenzphänomene befindet, ist auch eine wesentliche Modifikation der Verhältnisse durch quantenhafte Vorgänge nach den bisherigen Kenntnissen nicht zu befürchten. Außerdem hat diese Anwendung der Elektrodynamik die Erfahrung in grossen Zügen bisher so gut wiedergegeben, daß man an ihrer prinzipiellen Berechtigung wohl nicht zweifeln kann.

Wenn somit für die Kristalloptik zwar eine verläßliche allgemeine theoretische Grundlage gegeben zu sein scheint, erweist es sich doch bei der praktischen Durchführung der Berechnung stets als notwendig, gewisse vereinfachende Annahmen einzuführen. Diese Idealisierungen beziehen sich zunächst darauf, daß an Stelle des komplizierten mehrfach periodischen Bohrschen Atoms ein linearer Oszillator von wenigen Eigenfrequenzen gesetzt wird. Ferner wird angenommen, daß die Kräfte der einzelnen Gitterpartikeln aufeinander sich zerlegen lassen in einen rein elektrostatischen Anteil mit Coulumbschem Potential und in Zusatzkräfte, welche in erster Näherung linear in den Verrückungen angenommen werden, so daß ihre Ableitungen von der zweiten an verschwinden.

Die erste Vereinfachung schließt sich an das in der Dispersionstheorie isotroper Körper geübte Verfahren an und kann durch die dort mit der Erfahrung erzielte Übereinstimmung als gestützt angesehen werden. Auch haben sich die aus der Ewaldschen Theorie der Röntgeninterferenzen zu folgernden Konsequenzen bisher experimentell durchaus bewährt. Die zweite Vereinfachung bedeutet eine erste Näherung in dem Sinne, daß die in den Verrückungen quadratischen Glieder der Zusatzkräfte klein sind gegen die der elektrostatischen Kräfte.

Diese beiden aus rechnerischen Gründen notwendigen Vereinfachungen erscheinen daher insofern berechtigt, als sie wohl das Endresultat quantitativ beeinflussen, jedoch ein größenordnungsmäßiges Fehlschlagen der Rechnung kaum verursachen können.

Was den dritten Punkt anbetrifft, so muß darauf hingewiesen werden, daß es noch keine für die Auswertung der gefundenen Intensitäten kompetente Formel gibt, welche theoretisch völlig befriedigen könnte. Das alte Verfahren, die Intensität proportional dem Quadrat der Strukturamplitude zu setzen, hat sich zwar in einfachen und übersichtlichen Fällen bewährt, steht aber im Widerspruch zu der dynamischen Theorie der Röntgeninterferenzen und ist daher wohl bei Einkristallen nur als ziemlich rohe Annäherung zu werten, es sei denn, daß durch die Mosaikstruktur des Kristalls die Einheitlichkeit des Gitters soweit gestört ist, daß die Anwendung der $|S|^2$-Formel Berechtigung erhält. Insbesondere bei komplizierten Strukturen und bei Kristallgittern, welche Atome von sehr verschiedenen Ordnungszahlen enthalten, läßt die Verwendung der Röntgenintensitäten lediglich eine qualitative Abschätzung der geometrischen Verhältnisse im Gitter zu.

Bei dieser noch nicht ganz beseitigten Unklarheit einerseits und bei der Schwierigkeit, welche die experimentelle Messung von Röntgenintensitäten anderseits bietet, scheint es nicht überflüssig, zu versuchen, die optischen Erscheinungen für die genaue Bestimmung der geometrischen Verhältnisse im Gitter mitauszunutzen. Im allgemeinen führt eine röntgenographische Strukturbestimmung besonders im Fall niedrig symmetrischer Verbindungen dazu, daß durch die gemachten Beobachtungen eine Reihe der kristallographisch möglichen Anordnungen ausgeschlossen werden und als Ergebnis diejenigen von den geometrischen Anordnungen zurückbleiben, zwischen denen eine röntgenographische Entscheidung nicht mehr gelingt. Wenn man für die sämtlichen zurückbleibenden Möglichkeiten die Berechnung der optischen Verhältnisse durchführt, so können sich unter Umständen weitere Ausschließungen ergeben und es kann die Vieldeutigkeit des Resultats zu einer eindeutigen Bestimmung der Atomanordnung eingeschränkt werden. Dieser Gedanke schien besonders dort anwendungsfähig zu sein, wo die geringe Symmetrie und der komplizierte Bau des Kristallgitters eine rationelle Strukturbestimmung auf röntgenographischem Wege allein nicht ermöglicht.

In der folgenden Arbeit wurde versucht, die soeben angestellten Überlegungen für das Studium des SO_4-Ions, die Bestimmung seiner Symmetrie, seiner Dimension und seiner Eigenfrequenzen auszunutzen. Die meisten einfachen Sulfate, also diejenigen Substanzen, in deren Kristallgitter die spezifischen Eigenschaften des SO_4-Ions wohl am deutlichsten erhalten sind, kristallisieren im tetragonalen oder rhombischen Kristallsystem, also so niedrig symmetrisch, daß eine Lokalisierung der Atomschwerpunkte aus den Röntgeninterferenzen allein nicht aussichtsreich erscheint. Dasselbe ist bei den ebenfalls rhombisch kristallisierenden Permanganaten und

Perchloraten der Fall, so daß auch diese Körper, deren makroskopisch-kristallographische Ähnlichkeit mit den Sulfaten bekannt ist, in die Untersuchung einbezogen wurden. Es soll daher im ersten Teil der Arbeit zunächst die röntgenographische Gitterbestimmung der folgenden Verbindungen mitgeteilt werden: $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$, $KMnO_4$, $KClO_4$. Die Diskussion der Versuchsergebnisse führt hierbei in allen Fällen dazu, daß der Elementarkörper vier Molekeln enthält und in fünf Fällen, daß seine Symmetrie durch die Raumgruppe V_h^{16} gegeben ist. Von sämtlichen kristallographisch möglichen Anordnungen läßt sich auf Grund der gröbsten Intensitätseffekte eine Reihe ausschließen, und es bleiben endlich nur sechs mit den Intensitätsverhältnissen qualitativ verträgliche Anordnungen zurück.

Im zweiten Teil der Arbeit wird dann versucht, mit Hilfe der Berechnung der Doppelbrechung darüber zu entscheiden, ob die nach den bisherigen Erfahrungen bei der Kristallstrukturbestimmung wahrscheinlichste Anordnung der Raumgruppe V_h^{16} mit bekannten optischen Daten verträglich ist.

Die Gitterbestimmung wurde so durchgeführt, daß zunächst mit Hilfe von Schichtliniendiagrammen[1]), welche mit kleinen Kriställchen angefertigt waren, die Kantenlängen der Elementarkörper nach der Polanyischen Gleichung[2]) direkt vermessen wurden. Diese mit einer Genauigkeit von nur etwa 15 % durchzuführende Ausmessung wurde durch die Aufnahme von Drehspektrogrammen ergänzt[3]). Mit Hilfe der nunmehr auf etwa $\frac{1}{2}$ % genau bekannten Achsenlängen wurde dann die quadratische Form gebildet und mit ihr sämtliche vorhandenen Diagramme durchindiziert. Die dabei beobachteten Netzebenen lieferten eine hinreichende Statistik von Reflexionen für die Bestimmung der Raumgruppen. Zur Verwertung der Interferenzintensitäten wurden zunächst sämtliche Interferenzmaxima visuell geschätzt. Außerdem wurde an den wichtigsten Ebenen nach der Braggschen Methode röntgenographisch reflektiert und die Intensitäten teils photographisch, teils ionometrisch registriert. Auf diese Weise wurden für die wichtigsten Netzebenen neben den geschätzten Intensitätswerten auch Angaben erhalten, deren Genauigkeit infolge des Vorhandenseins von Bremsstrahlung auf etwa 10 bis 15 % angenommen werden kann.

Die Ausnutzung dieser Intensitäten ließ erkennen, daß von 20 geometrisch möglichen Anordnungen nur sechs mit dem experimentellen Ergebnis der Röntgenanalyse verträglich sind. Von diesen sechs Struktur-

---

1) H. Mark u. K. Weissenberg, Zeitschr. f. Phys. **16**, 1 (1923).
2) M. Polanyi u. K. Weissenberg, Zeitschr. f. Phys. **9**, 123 (1922).
3) H. Mark u. E. Wigner, Zeitschr. f. phys. Chem. **111**, 398 (1924).

möglichkeiten scheint eine durch die bisherige Erfahrung vor den anderen besonders ausgezeichnet zu sein.

Für diese Anordnung wurde die Doppelbrechung berechnet, wobei sich ergab, daß in optischer Hinsicht keine hinreichende Übereinstimmung mit der Erfahrung besteht.

Die Bestimmung des Kristallgitters des Baryts[1]).

A) Elementarkörper und Translationsgruppe.

Baryt kristallisiert nach den Angaben von P. v. Groth[2]) rhombisch bipyramidal mit dem Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0{,}8152 : 1 : 1{,}3136$$

und besitzt eine Dichte von 4,49 bis 4,51.

Für die Untersuchung standen sechs gut ausgebildete Kristalle zur Verfügung, von denen zwei aus Dufton (England), die anderen aus Cumberland stammten. An Ebenen waren entwickelt: (001), (100), (011), (110), (101) und (111); (010) wurde zur Reflexion angeschliffen. Mit Hilfe eines Goniometers ließ sich feststellen, daß die Schliffebene von der kristallographischen Ebene (010) um weniger als 2° 30′ abwich.

Zunächst wurde in einer Kamera von 300 mm Durchmesser nach der Schneidenmethode an den wichtigsten kristallographischen Ebenen Röntgenlicht reflektiert. Aus den Schichtlinienabständen, deren Vermessung nur etwa auf 4 bis 5 mm sicher ist, ergaben sich als vorläufige Werte für die Identitätsperioden auf den Achsen:

$$\left.\begin{aligned} a &= 8{,}9\ \text{Å} \\ b &= 5{,}4\ \text{Å} \\ c &= 7{,}1\ \text{Å} \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Nun wurden die auf 0,05 mm vermeßbaren Reflexionen der entsprechenden Koordinatenebenen ausgewertet und daraus durch die Werte (1) die Ordnung der Reflexionen bestimmt. Die darauf durchgeführte genaue Berechnung der Basiskantenlängen ergab:

$$\begin{aligned} a &= 8{,}85\ \text{A} \\ b &= 5{,}45\ \text{Å} \\ c &= 7{,}14\ \text{Å}. \end{aligned}$$

Hieraus folgt für die Zahl der im Elementarkörper befindlichen Molekeln $BaSO_4 n = 3{,}95 \sim 4$; das röntgenographische Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1{,}63 : 1 : 1{,}31$$

1) Vgl. F. Rinne, H. Hentschel u. F. Schiebold, Zeitschr. f. Kristallogr. **61**, 164 (1925; R. Wyckoff und H. E. Merwin, Zeitschr. f. Kristallogr. **61**, 452 (1925); R. W. James u. W. A. Wood, Proc. Roy. Soc. A **109**, 598 (1925).

2) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. **2**, 389 (1908).

stimmt mit dem kristallographischen gut überein, wenn man bei letzterem die *a*-Achse verdoppelt.

Die Tabelle I enthält als Beispiel die Vermessung von sieben Drehdiagrammen, aus welchen die oben stehenden Zahlen gewonnen wurden.

Tabelle I.

Drehdiagramm um [001]; reflektiert an (100) *Cu-k*-Strahlung, $\lambda_\alpha = 1{,}541$, $\lambda_\beta = 1{,}389$; $1^\circ = 2{,}56$ mm

gemessen in mm	geschätzte Intensität	Indizierung	berechnet in mm	*d*	Mittel
23,1	schw.	200_β	23,12	8,876	
25,6	st.	200_α	25,65	8,879	8,860
47,0	s. schw.	400_β	46,80	8,821	
52,0	m. st.	400_α	52,15	8,865	
Drehdiagramm um [010]; reflektiert an (100) *Cu-k*-Strahlung, $\lambda_\alpha = 1{,}541$, $\lambda_\beta = 1{,}389$; $1^\circ = 2{,}56$ mm					
23,1	schw.	200_β	23,12	8,848	
25,7	s. st.	200_α	25,65	8,860	8,848
46,9	s. schw.	400_β	46,80	8,836	
52,1	st.	400_β	52,15	8,847	
Drehdiagramm um [001]; reflektiert an (010) *Sr-k*-Strahlung, $\lambda_\alpha = 0{,}876$, $\lambda_\beta = 0{,}779$; $1^\circ = 2{,}60$ mm					
21,6	schw.	020_β	21,37	5,396	
24,0	st.	020_α	24,05	5,469	
43,2	schw.	040_β	43,21	5,440	5,444
48,5	m. st.	040_α	48,75	5,474	
66,0	s. schw.	060_β	66,04	5,445	
75,1	schw.	060_α	74,96	5,442	
Drehdiagramm um [100]; reflektiert an (010) *Sr-k*-Strahlung, $\lambda_\alpha = 0{,}876$, $\lambda_\beta = 0{,}779$; $1^\circ = 2{,}61$ mm					
21,5	schw.	020_β	21,45	5,440	
24,1	s. st.	020_α	24,14	5,460	
43,1	schw.	040_β	43,38	5,480	5,457
48,8	st.	040_α	48,94	5,470	
66,4	s. schw.	060_β	66,29	5,443	
75,4	schw.	060_α	75,25	5,441	
Drehdiagramm um [100]; reflektiert an (001) *Fe-k*-Strahlung, $\lambda_\alpha = 1{,}936$, $\lambda_\beta = 1{,}754$; $1^\circ = 2{,}56$ mm					
36,3	schw.	002_β	36,40	7,150	
40,3	s. st.	002_α	40,29	7,137	7,141
75,5	s. schw.	004_β	75,32	7,138	
84,1	st.	004_α	84,04	7,141	

Drehdiagramm um [010]; reflektiert an (001) *Fe-k*-Strahlung,
$\lambda_\alpha = 1{,}936$, $\lambda_\beta = 1{,}751$; $1^\circ = 2{,}56$ mm

gemessen in mm	geschätzte Intensität	Indizierung	berechnet in mm	d	Mittel
36,4	m. st.	002_β	36,40	7,147	
40,4	s. st.	002_α	40,29	7,134	7,140
75,4	schw.	004_β	75,32	7,143	
84,2	st.	004_α	84,04	7,136	

Drehdiagramm um [010]; reflektiert an (001) *Cu-k*-Strahlung,
$\lambda_\alpha = 1{,}541$, $\lambda_\alpha' = 1{,}537$, $\lambda_\beta = 1{,}389$; $1^\circ = 2{,}56$ mm

28,7	schw.	002_β	28,72	7,149	
31,8	s. schw.	$002_\alpha'$	31,82	7,142	
31,9	s. st.	002_α	31,92	7,142	7,145
58,6	s. schw.	004_β	58,57	7,141	
65,4	m. st.	004_α	65,28	7,152	

Tabelle II gibt die Vermessung einiger Drehdiagramme wieder, welche mit mehreren Strahlungen in einer Debye Scherrer-Kamera vom Durchmesser 57,2 mm um mehrere kristallographische Richtungen aufgenommen wurden. Als quadratische Formen wurden zur Durchindizierung die folgenden Gleichungen verwendet:

$$Fe: 0{,}0119\,(5)\,.\,h^2 + 0{,}0315\,(5)\,.\,k^2 + 0{,}0183\,(7)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$Fe: 0{,}00981\,(1)\,.\,h^2 + 0{,}0258\,(9)\,.\,k^2 + 0{,}0150\,(8)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$Cu: 0{,}00757\,(3)\,.\,h^2 + 0{,}0199\,(9)\,.\,k^2 + 0{,}0116\,(4)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$Cu: 0{,}00754\,(4)\,.\,h^2 + 0{,}0199\,(1)\,.\,k^2 + 0{,}0115\,(9)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$Cu: 0{,}00615\,(3)\,.\,h^2 + 0{,}0162\,(4)\,.\,k^2 + 0{,}00945\,(6)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$Sr: 0{,}00244\,(7)\,.\,h^2 + 0{,}00645\,(9)\,.\,k^2 + 0{,}00376\,(1)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$Sr: 0{,}00193\,(5)\,.\,h^2 + 0{,}00510\,(8)\,.\,k^2 + 0{,}00297\,(4)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$Mo: 0{,}00159\,(9)\,.\,h^2 + 0{,}00421\,(9)\,.\,k^2 + 0{,}00245\,(7)\,.\,l^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

Tabelle II.

Drehdiagramm um die [010]-Richtung mit *Cu-k*-Strahlung.
$\lambda = 1,538$ Å; $2r = 5,72$ mm

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt
			Äquator $k = 0$			
19,8	9° 54′	0,171	0,0302	0,1737	2 0 0	m. st.—schw.
23,6	11 48	0,204	0,0418	0,2044	2 0 1	schw.
25,2	12 36	0,218	0,0464	0,2153	0 0 2	m. st.—st.
27,8	13 54	0,240	0,0539	0,2322	1 0 2	schw.
31,3	15 40	0,269	0,0765	0,2767	2 0 2	s. s. schw.
32,4	16 12	0,280	0,0795	0,2819	3 0 1	schw.
38,8	19 24	0,332	0,1119	0,3345	1 0 3	s. schw..
39,6	19 48	0,339	0,1143	0,3381	3 0 2	s. schw.
40,8	20 24	0,348	0,1207	0,3474	4 0 0	s. s. schw.
43,3	21 40	0,369	0,1345	0,3667	2 0 3	schw.
47,8	23 54	0,405	0,1671	0,4088	4 0 2	s. s. schw.
48,2	24 6	0,409	0,1722	0,4150	3 0 3	schw.
51,2	25 36	0,431	0,1854	0,4306	0 0 4	m. st.—schw.
53,2	26 36	0,447	0,2002	0,4474	5 0 1	s. s. schw.
55,8	27 54	0,468	0,2156	0,4643	2 0 4	
57,4	28 42	0,480	0,2250	0,4743	4 0 3	
58,6	29 18	0,489	0,2350	0,4848	5 0 2	
60,2	30 6	0,502	0,2533	0,5033	3 0 4	
61,4	30 42	0,511	0,2716	0,5212	6 0 0	s. schw.
65,8	32 54	0,543	0,2929	0,5412	5 0 3	
68,2	34 6	0,561	0,3061	0,5533	4 0 4	s. s. schw.
69,2	34 36	0,567	0,3179	0,5638	6 0 2	
75,4	37 42	0,611	0,3759	0,6131	6 0 3	
81,4	40 42	0,652	0,4172	0,6459	0 0 6	m. st.—schw.
90,2	45 6	0,709	0,4828	0,6948	8 0 0	m. st.—schw.
			I. Schichtlinie $k = 1$			
20,2	10 6	0,176	0,0315	0,1775	0 1 1	m. st.
22,2	11 6	0,193	0,0390	0,1976	1 1 1	m. st.—schw.
28,2	14 6	0,243	0,0617	0,2484	2 1 1	schw.—m. st.
36,3	18 24	0,316	0,0965	0,3106	2 1 2	schw.
37,2	18 36	0,318	0,0994	0,3153	3 1 1	schw.
41,8	20 54	0,357	0,1242	0,3524	0 1 3	schw.
43,3	21 40	{0,369	0,1318	0,3630	1 1 3}	schw.—s. sch.
		{0,369	0,1342	0,3663	3 1 2}	
44,8	22 24	0,381	0,1522	0,3901	4 1 1	schw.
47,2	23 36	0,399	0,1544	0,3929	2 1 3	s. schw.
50,0	25	0,421	0,1921	0,4383	3 1 3	s. schw.
55,4	27 42	0,465	0,2129	0,4614	1 1 4	schw.
57,6	28 48	0,480	0,2355	0,4853	2 1 4	schw.
62,4	31 12	0,518	0,2733	0,5228	3 1 4	schw.
68,2	34 6	0,560	0,3172	0,5632	1 1 5	schw.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt
			I. Schichtlinie $k = 1$			
68,2	34° 6′	0,560	0,3097	0,5565	0 1 5	s. schw.
72,4	36 12	0,590	0,3398	0,5829	2 1 5	s. schw.
70,4	35 12	0,576	0,3261	0,5711	4 1 4	s. schw.
77,0	38 30	0,622	0,3776	0,6145	3 1 5	s. schw.
			II. Schichtlinie $k = 2$			
35,8	17 54	0,306	0,0912	0,3020	0 2 1	
36,8	18 24	0,316	0,0988	0,3143	1 2 1	m. st.
41,2	20 36	0,352	0,1260	0,3550	0 2 2	schw.
42,2	21 6	0,361	0,1335	0,3654	1 2 2	m. st.
46,3	23 10	0,393	0,1562	0,3952	2 2 2	
51,2	25 36	0,431	0,1840	0,4290	0 2 3	
51,2	25 36	0,431	0,1915	0,4376	1 2 3	schw.
62,4	31 12	0,518	0,2726	0,5221	1 2 4	s. schw.
63,4	31 42	0,526	0,2651	0,5140	0 2 4	

Drehdiagramm um [001]; *Fe-k*-Strahlung. $\lambda = 1{,}936$ Å; $2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt
			Äquator $l = 0$			
25,4	12 42	0,220	0,0478	0,2186	2 0 0	m. st.—st.
33,2	16 36	0,286	0,0794	0,2817	2 1 0	s. st.
41,8	20 54	0,356	0,1262	0,3552	0 2 0	s. st.
49,3	24 40	0,417	0,1740	0,4171	2 2 0	m. st.
52,0	26 0	0,438	0,1912	0,4373	4 0 0	s. schw.–schw.
59,2	28 36	0,478	0,2228	0,4720	4 1 0	s. schw.
69,3	34 40	0,568	0,3174	0,5634	4 2 0	s. schw.
70,0	35 0	0,572	0,3318	0,5760	2 3 0	schw.
81,2	40 36	0,651	0,4302	0,6559	6 0 0	s. schw.–schw.
87,0	43 30	0,688 0,688	0,4618 0,4752	0,6796 0,6893	6 1 0 4 3 0	s. schw.
90,2	45 6	0,709	0,5048	0,7105	0 4 0	m. st.—st.
98,0	49 0	0,755	0,5564	0,7459	6 2 0	s. schw.
114,0	57 0	0,839	0,6960	0,8343	4 4 0	schw.—m. st.
118,0	59 0	0,857	0,7142	0,8451	6 3 0	s. sch.
			I. Schichtlinie $l = 1$			
20,2	10 6	0,175	0,0303	0,1741	1 0 1	
26,4	13 12	0,228	0,0499	0,2234	0 1 1	m. st.
29,0	14 30	0,250	0,0619	0,2487	1 1 1	m. st.—schw.
30,2	15 6	0,260	0,0662	0,2572	2 0 1	schw.
35,0	17 30	0,300	0,0977	0,3126	2 1 1	schw.—m. st.
42,4	21 12	0,362	0,1259	0,3548	3 0 1	schw.
46,0	23 0	0,390	0,1575	0,3969	3 1 1	schw.
56,2	28 6	0,471	0,2096	0,4578	4 0 1	
66,7	33 20	0,549	0,3023	0,5498	0 3 1	m. st.
69,2	34 36	0,568	0,3171	0,5631	5 0 1	s. s. schw.
73,6	36 48	0,599	0,3501	0,5918	2 3 1	
84,4	42 12	0,672	0,4486	0,6698	6 0 1	
125,8	62 54	0,889	0,8071	0,8984	0 5 1	

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt	Intensität gemessen
			II. Schichtlinie $l = 2$				
34,0	17° 0′	0,291	0,0854	0,2923	1 0 2	schw.	
38,2	19 6	0,327	0,1050	0,3240	0 1 2		
39,2	19 36	0,334	0,2126	0,3344	3 1 2	schw.	
40,0	20 0	0,340	0,1213	0,3483	2 0 2	s. s. schw.	
46,7	23 20	0,396	0,1528	0,3909	2 1 2	schw.	
48,3	24 10	0,409	0,1810	0,4254	3 0 2	s. schw.	
53,2	26 36	0,447	0,1997	0,4469	0 2 2	schw.	
53,8	26 50	0,451	0,2116	0,4600	1 2 2	m. st.	
59,0	29 30	0,491	0,2475	0,4975	2 2 2		
66,6	33 18	0,549	0,2962	0,5443	4 1 2		
75,2	37 36	0,610	0,3722	0,6101	5 0 2		
98,0	49 0	0,753	0,5783	0,7605	0 4 2		
			Drehdiagramm um [100] Sr-k-Strahlung $\lambda = 0{,}876$ Å; $2r = 5{,}72$ cm				
			Äquator $h = 0$				
12,2	6° 6′	0,107	0,0102	0,1011	0 1 1	m. st.	30
13,8	6 54	0,119	0,0150	0,1227	0 0 2	st.	70
18,8	9 24	0,164	0,0258	0,1608	0 2 0	s. st.	150
25,0	12 30	0,216	0,0403	0,2008	0 1 3	schw.	10
28,8	14 24	0,288 0,248	0,0602 0,0619	0,2453 0,2488	0 0 4 0 3 1	m. st.	25
36,2	18 6	0,310	0,0920	0,3033	0 3 3	s. schw.	2
38,2	19 6	0,327	0,1033	0,3214	0 4 0	st.	50
37,2	18 36	0,318	0,1005	0,3170	0 1 5	schw.	6
43,4	21 42	0,370	0,1354	0,3680	0 0 6	m. st.	25
47,2	23 36	0,400	0,1522	0,3902	0 3 5	s. schw.	1
52,3	26 10	0,440	0,1904	0,4368	0 1 7	s. schw.	0,5
57,2	28 36	0,478	0,2325	0,4822	0 6 0	schw.	10
59,2	29 36	0,493	0,2407	0,4901	0 0 8	s. schw.	2
76,7	38 20	0,620	0,3761	0,6133	0 0 10	s. schw.	1
80,8	40 24	0,648	0,4134	0,6431	0 8 0	s. schw.	2
108,6	54 18	0,812	0,6459	0,8037	0 10 0	s. schw.	0,6
			I. Schichtlinie $h = 1$				
12,8	6 24	0,111	0,0127	0,1127	1 1 1	st.	
18,6	9 18	0,161	0,0240	0,1550	1 1 2	m. st.	
20,6	10 18	0,178	0,0320	0,1790	1 2 1	m. st.	
24,0	12 0	0,206	0,0428	0,2069	1 1 3	schw.	
24,6	12 18	0,211	0,0433	0,2081	1 2 2	m. st.	
28,0	14 0	0,241	0,0621	0,2493	1 2 3	schw.	
28,6	14 18	0,246	0,0683	0,2538	1 3 1	schw.	
31,0	15 30	0,267	0,0691	0,2630	1 1 4	s. s. schw.	
32,3	16 10	0,278	0,0756	0,2745	1 3 2	schw.	
35,2	17 36	0,301	0,0885	0,2977	1 2 4	s. schw.	
36,3	18 10	0,311	0,0984	0,3075	1 3 3	schw.	

2e in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt	Intensität gemessen
			I. Schichtlinie $h = 1$				
39,2	19° 6′	0,327	0,1029	0,3209	1 1 5	s. schw.	
41,0	20 30	{0,350	0,1207	0,3474	1 3 4}	s. schw.	
		0,350	0,1208	0,3475	1 4 2}		
44,2	22 6	0,375	0,1396	0,3739	1 4 3	s. schw.	
46,2	23 6	0,392	0,1443	0,3801	1 1 6	s. schw.	
			Drehdiagramm um [011] *Mo-k*-Strahlung $\lambda = 0{,}708$ Å; $2r = 5{,}72$ cm				
			Äquator $k \pm l = 0$				
9,3	4 40	0,0814	0,00668	0,08173	0 1 1	st.	30
10,6	5 18	0,0910	0,00828	0,0910	1 1 1	m. st.	20
16,4	8 12	0,143	0,0217	0,1452	3 1 1	schw.	
18,8	9 24	0,164	0,0267	0,1633	0 2 2	schw.	5
19,4	9 42	0,167	0,0283	0,1644	1 2 2	schw.	2
21,7	10 50	0,188	0,0331	0,1820	2 2 2		
23,7	11 50	0,205	0,0411	0,2027	3 2 2	s. schw.	
28,2	14 6	0,243	0,0617	0,2484	1 3 3	s. schw.	
29,2	14 36	0,251	0,0601	0,2451	0 3 3	s. schw.	
30,3	15 10	0,261	0,0665	0,2578	2 3 3	s. schw.	
31,7	15 50	0,272	0,0745	0,2729	3 3 3	schw.	
			I. Schichtlinie $k \pm l = 1$				
16,8	8 24	0,145	0,0209	0,1447	1 2 1	m. st.	
16,2	8 6	0,140	0,0205	0,1430	2 1 2	m. st.	
19,4	9 42	0,168	0,0257	0,1604	2 2 1	schw.	
23,4	11 42	0,202	0,0406	0,2015	1 2 3	s. schw.	
24,4	12 12	0,211	0,0454	0,2131	2 2 3	s. schw.	
25,8	12 54	0,223	0,0494	0,2223	1 3 2	s. schw.	
26,7	13 20	0,230	0,0534	0,2310	3 2 3	schw.	
27,3	13 40	0,236	0,0542	0,2328	2 3 2	schw.	
28,8	14 24	0,248	0,0622	0,2494	3 3 2	schw.	
			II. Schichtlinie $k \pm l = 2$				
11,4	5 42	0,100	0,0098	0,0992	0 0 2	st.	
12,7	6 20	0,110	0,0114	0,1069	1 0 2	m. st.	
14,4	7 12	0,126	0,0162	0,1274	2 0 2	s. schw.	
15,2	7 36	0,131	0,0169	0,1299	0 2 0	s. st.	
16,2	8 6	0,140	0,0185	0,1359	1 2 0	m. st.	
17,4	8 42	0,151	0,0233	0,1526	2 2 0	schw.	
19,4	9 42	0,168	0,0279	0,1671	1 1 3	s. schw.	
22,0	11 0	0,190	0,0327	0,1809	2 1 3	schw.	
24,2	12 6	0,208	0,0420	0,2050	1 3 1	s. schw.	
25,2	12 36	0,217	0,0468	0,2164	2 3 1	s. schw.	
32,0	16 0	0,274	0,0789	0,2809	1 4 2	s. schw.	

B) Raumgruppe und Atomanordnungen.

Aus sämtlichen vorliegenden Diagrammen ergibt sich für die Raumgruppenbestimmung folgende Übersicht über die reflektierenden Netzebenen:

1. Pinakoide:

($h00$): (200) (400) (600) (800).
($0k0$): (020) (040) (060) (080) (0 10 0).
($00l$): (002) (004) (006) (008) (0 0 10).

2. Prismen:

($0k0$): (011) (012) (013) (015) (017) (021) (022) (023) (024) (031) (033) (035) (042) (051).
($h0l$): (101) (102) (103) (201) (202) (203) (204) (301) (302) (303) (304) (402) (403) (404) (501) (502) (503) (601) (602) (603)
($hk0$): (120) (210) (220) (230) (410) (420) (430) (440) (610) (620) (630)

3. Bipyramiden: (111) (112) (113) (114) (115) (116) (121) (122) (123) (124) (131) (133) (133) (134) (142) (143) (211) (212) (213) (214) (215) (221) (222) (223) (231) (232) (233) (311) (312) (313) (314) (315) (322) (323) (332) (333) (411) (412) (414) usw.

Aus dieser Zusammenstellung folgt zunächst, daß nur die Gruppen V_h^1 bis V_h^{16} in Betracht kommen. Von diesen werden durch das Fehlen der ersten Ordnungen der Pinakoide nur V_h^2, V_h^6, V_h^{10}, V_h^{12}, V_h^{14}, V_h^{15} und V_h^{16} zugelassen. Die in den Prismenzonen aufgefundenen Verhältnisse führen schließlich auf die Raumgruppe V_h^{16}, die allein sämtliche beobachteten Auslöschungen auf Grund der in ihr vorhandenen Symmetrieelemente erklärt.

In V_h^{16} gibt es folgende Punktlagen:

1. Zwei vierzählige ohne Freiheitsgrad in den Symmetriezentren. Sie haben die Koordinaten: $[0\ 0\ 0]$, $[0\ 0\ \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]$, $[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$ und $[\frac{1}{2}\ 0\ 0]$, $[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}]$, $[0\ \frac{1}{2}\ 0]$, $[0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]$.

2. Eine vierzählige mit zwei Freiheitsgraden. Sie befindet sich in den Spiegelebenen und besitzt die Koordinaten: $[m, \frac{1}{4}, n]$; $[m, \frac{3}{4}, n]$; $[m+\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, n+\frac{1}{2}]$; $[m+\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, n+\frac{1}{2}]$; ihre Symmetrie ist C_s.

3. Eine achtzählige mit drei Freiheitsgraden.

In einem Elementarkörper mit dieser Zähligkeit sind nun 4 *Ba*-, 4 *S*- und 16 *O*-Atome unterzubringen. Dies ist in der folgenden Weise möglich:

Anordnung A: Die 4 *Ba*- und die 4 *S*-Atome nehmen je eine der beiden vierzähligen Punktlagen ohne Freiheitsgrad ein. Zur Unterbringung der *O*-Atome bestehen folgende Möglichkeiten:

1. Zwei kristallographisch verschiedene Arten von *O*-Atomen. Beide liegen in einer achtzähligen Lage mit drei Freiheitsgraden.

2. Drei verschiedene Arten, eine in der achtzähligen Lage, zwei in der vierzähligen mit zwei Freiheitsgraden.

3. Vier verschiedene Arten, jede derselben in einer Spiegelebene.

Anordnung B: Die *Ba*-Atome bleiben in der vierzähligen Punktlage ohne Freiheitsgrad, die *S*-Atome rücken in die vierzählige mit zwei Freiheitsgraden. Für die *O*-Atome gibt es folgende Anordnungen:

1. Zwei verschiedene Arten in der achtzähligen Lage.

2. Drei verschiedene Arten, zwei in den Spiegelebenen, eine mit drei Freiheitsgraden.

3. Drei verschiedene Arten, eine davon in dem freien Symmetriezentrum, eine in der Spiegelebene, eine mit drei Freiheitsgraden.

4. Vier verschiedene Arten, alle in den Spiegelebenen.

5. Vier verschiedene Arten, eine in dem Symmetriezentrum und drei in den Spiegelebenen.

Anordnung C: Die *S*-Atome bleiben in den Punktlagen ohne Freiheitsgrad, die *Ba*-Atome liegen in den Spiegelebenen. Im übrigen genau wie in Anordnung B.

Anordnung D: Die *Ba*- sowohl wie die *S*-Atome liegen in den Spiegelebenen mit zwei Freiheitsgraden.

1. Zwei verschiedene Arten *O*-Atome, jede in der achtzähligen Lage.

2. Drei verschiedene Arten *O*-Atome, eine in der achtzähligen, je eine in den beiden vierzähligen Lagen.

3. Drei verschiedene Arten, eine in der achtzähligen, eine in der vierzähligen Lage mit zwei Freiheitsgraden und eine in einem der freien Symmetriezentren.

4. Drei verschiedene Arten, eine in der achtzähligen Lage, zwei in den beiden Symmetriezentren.

5. Vier verschiedene Arten, alle vier in den Spiegelebenen.

6. Vier verschiedene Arten, drei in den Spiegelebenen, die vierte in einem Symmetriezentrum.

7. Vier verschiedene Arten, zwei in den Spiegelebenen, zwei in den Symmetriezentren.

Tabelle III gibt eine Übersicht über sämtliche Anordnungsmöglichkeiten.

Von den aufgezählten 20 Atomlagen lassen sich an Hand grober Intensitätseffekte die Anordnungen A_3 bis C_5 von vornherein ausschließen. Eine überschlägliche Berechnung der Strukturfaktoren ergab, daß die

genannten Anordnungsmöglichkeiten die gemessenen Intensitäten nicht liefern können. Zur Diskussion bleiben somit A_1, A_2 und D_1 bis D_5 übrig. Von diesen ist auch A_2 sehr schlecht mit den Intensitäten in Einklang zu bringen, so daß nur A_1 oder eine der Gruppen D in Betracht kommen.

Tabelle III.

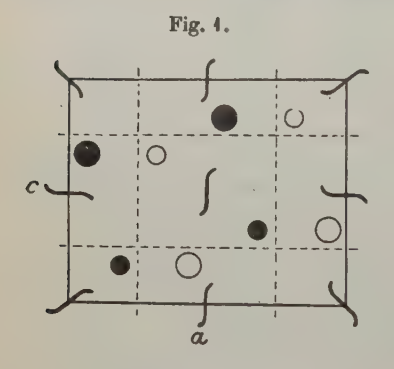
Die geometrischen Anordnungsmöglichkeiten in V_h^{16}.

Ba-Ionen	*S*-Ionen	*O*-Ionen	Konstituierende Punktlagen *Ba*	*S*	*O*	Bezeichnung
$4\,C_i$	$4\,C_i$	$8\,C_i$ $8\,C_i$	1	1	2	A_1
$4\,C_i$	$4\,C_i$	$8\,C_i$ $4\,C_s$ $4\,C_s$	1	1	3	A_2
$4\,C_i$	$4\,C_i$	$4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_s$	1	1	4	A_3
$4\,C_i$	$4\,C_s$	$8\,C_i$ $8\,C_i$	1	1	2	B_1
$4\,C_i$	$4\,C_s$	$8\,C_i$ $4\,C_s$ $4\,C_s$	1	1	3	B_2
$4\,C_i$	$4\,C_s$	$8\,C_i$ $4\,C_s$ $4\,C_i$	1	1	3	B_3
$4\,C_i$	$4\,C_s$	$4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_s$	1	1	4	B_4
$4\,C_i$	$4\,C_s$	$4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_i$	1	1	4	B_5
$4\,C_s$	$4\,C_i$	$8\,C_i$ $8\,C_i$	1	1	2	C_1
$4\,C_s$	$4\,C_i$	$8\,C_i$ $4\,C_s$ $4\,C_s$	1	1	3	C_2
$4\,C_s$	$4\,C_i$	$8\,C_i$ $4\,C_s$ $4\,C_i$	1	1	3	C_3
$4\,C_s$	$4\,C_i$	$4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_s$	1	1	4	C_4
$4\,C_s$	$4\,C_i$	$4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_i$	1	1	4	C_5
$4\,C_s$	$4\,C_s$	$8\,C_i$ $8\,C_i$	1	1	2	D_1
$4\,C_s$	$4\,C_s$	$8\,C_i$ $4\,C_s$ $4\,C_s$	1	1	3	D_2
$4\,C_s$	$4\,C_s$	$8\,C_i$ $4\,C_s$ $4\,C_i$	1	1	3	D_3
$4\,C_s$	$4\,C_s$	$8\,C_i$ $4\,C_i$ $4\,C_i$	1	1	3	D_4
$4\,C_s$	$4\,C_s$	$4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_s$	1	1	4	D_5
$4\,C_s$	$4\,C_s$	$4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_i$	1	1	4	D_6
$4\,C_s$	$4\,C_s$	$4\,C_s$ $4\,C_s$ $4\,C_i$ $4\,C_i$	1	1	4	D_7

Zur Entscheidung hierüber wurde nun zunächst von einer Tatsache Gebrauch gemacht, die sich aus den bisher vorliegenden Strukturbestimmungen ergibt. Die Erfahrung lehrt nämlich, daß die Ionenschwerpunkte bzw. die Schwerpunkte der Komplexionen in ganz überwiegender Mehrheit an Punktlagen ohne Freiheitsgrad gebunden sind. Im vorliegenden Falle würde dies der Anordnung A_1 entsprechen. Die Eigensymmetrie des SO_4-Ions wäre dabei, wie man auch immer die O-Atome legen mag, C_i oder die einer Raumgruppe, die C_i als Untergruppe enthält. Das Ion müßte also eine Scheibe bilden. Ein derartiger Aufbau erscheint zwar auf den ersten Blick als unwahrscheinlich, jedoch ist es nicht von der Hand zu weisen, daß durch das nahe Aneinandertreten der einzelnen Ionen im Gitter eine weitgehende Deformation der Komplexionen eintritt. Auf jeden Fall kann man gegenüber dem Zustand in der Lösung eine bedeutend herabgesetzte Symmetrie erwarten. Es erschien daher die

Nachprüfung, ob die Anordnung A_1, die einfachste in V_h^{16}, möglich ist, von Wichtigkeit. Auf rein röntgenographischem Wege läßt sich hierüber infolge der zur Zeit noch bestehenden Unsicherheit bezüglich des Strukturfaktors bei der Erklärung feiner Intensitätsunterschiede nicht sicher entscheiden. Bedenkt man jedoch, daß das angenommene Modell allen physikalischen Eigenschaften, insbesondere der experimentell gut bekannten Doppelbrechung, genügen muß, so ergibt sich ein ganz gesonderter Weg zu einem Urteil. Mit Hilfe der Born-Ewaldschen Theorie ist man in der Lage die Doppelbrechung zu berechnen. Ein Vergleich mit empirischen Daten führt dann gegebenenfalls zur Ablehnung der Struktur.

Fig. 1.



Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit ist die Berechnung der Doppelbrechung durchgeführt. Es hat sich gezeigt, daß die Anordnung A_1 optisch nicht möglich ist.

Läßt man für die *Ba*- und SO_4-Ionen auch Punktlagen mit Freiheitsgraden zu, so stehen noch die Anordnungen D zur Diskussion. D_4 und D_7 erklären die Intensitäten schlecht. Die übrigen besitzen sämtlich eine große Anzahl von Freiheitsgraden, so z. B.: D_1 zehn, D_2 elf, D_3 neun, D_5 zwölf, D_6 zehn. Es wird daher mit Hilfe dieser Freiheitsgrade stets möglich sein, die gefundenen Intensitäten in irgendeiner Weise wiederzugeben, mit anderen Worten, die experimentellen Daten reichen zu einer eindeutigen Feststellung der Lage der Atomschwerpunkte nicht aus.

Wenn es auch angesichts dieser Tatsache ausgeschlossen erscheint, in den Anordnungen D eine quantitative Bestimmung der Atomabstände vorzunehmen, so soll doch versucht werden, die gemessenen Intensitäten so weit auszunutzen, als es ohne Willkür geschehen kann. In der folgenden Tabelle IV ist der Intensitätsverlauf der wichtigsten Ebenen in den verschiedenen Ordnungen zusammengestellt.

Tabelle IV.

Ebene	Intens.	Ebene	Intens.	Ebene	Intens.	Norm. Int.-Verlauf
200	100	020	100	002	100	100
400	24	040	33,3	004	35,8	20
600	20	060	6,66	006	35,8	7
800	100	080	2,66	008	2,86	3
10 0 0	12	0 10 0	1,33	0 0 10	2,86	1

Man sieht, daß das B-Pinakoid weitgehenden normalen Intensitätsabfall zeigt, während beim A-Pinakoid die achte, beim C-Pinakoid die sechste Ordnung besonders intensiv erscheint. Man muß daraus schließen,

Fig. 2.

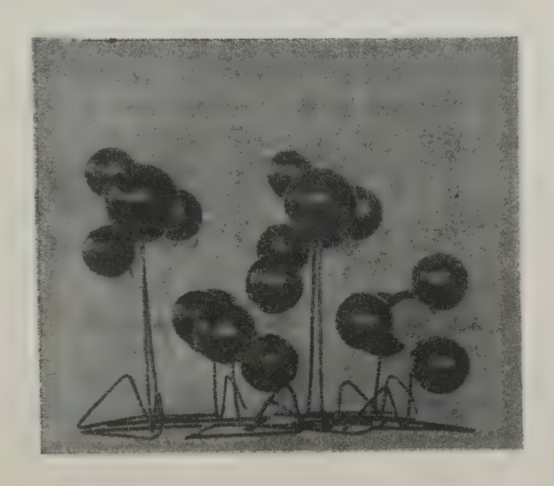


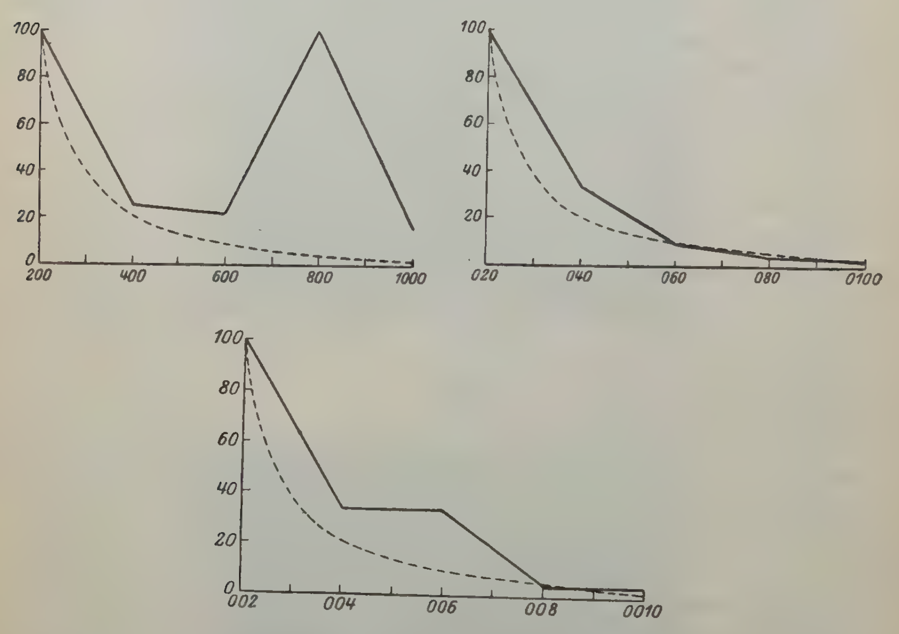
Fig. 3.



daß das B-Pinakoid fast sämtliche Massenpunkte des Elementarkörpers enthält. Da die Ba-Ionen und die Schwerpunkte der SO_4-Gruppen in den Spiegelebenen $(0\,\frac{1}{4}\,0)$ und $(0\,\frac{3}{4}\,0)$ festgelegt waren, so muß auch die B-Ebene eine Spiegelebene sein. Mit dieser Anordnung wird man auch der Tatsache gerecht, daß (0 1 0) eine besonders bevorzugte Wachs-

tumsform und auch die ausgeprägteste Spaltebene des Baryts ist. Die Art der Ionenverteilung innerhalb der B-Ebene läßt sich nunmehr aus den beiden anderen Pinakoiden ableiten. Die A-Richtung muß in etwa $\frac{1}{8}$, die C-Richtung in etwa $\frac{1}{6}$ unterteilt werden. Fig. 1 gibt die Projektionen der Ba- und SO_4-Schwerpunkte auf die (0 1 0)-Ebene wieder.

In Fig. 2 und 3 wird ein Modell gezeigt, das unter der Annahme eines regulären Tetraeders für die Gestalt des SO_4-Ions der Anordnung D_2 entspricht. Die Spiegelebenen enthalten eine Symmetrieebene des



Intensitätsabfall an den Pinakoiden des Baryts.

Tetraeders, so daß von jedem SO_4-Ion zwei O-Atome in, zwei außerhalb der Spiegelebenen der Raumgruppe liegen. In Fig. 2 steht jedes Ba-Ion einem O-Ion gegenüber, während in Fig. 3 die Ba-Ionen zwei O-Atomen zugekehrt sind.

Aus den Röntgenbildern und dem optischen Verhalten des $BaSO_4$ folgt also, daß das für Ionengitter sonst sehr häufig gefundene Bauprinzip, welches die einzelnen Ionen- bzw. Komplexionenschwerpunkte an Stellen ohne Freiheitsgrad anordnet, hier durchbrochen und von einem anderen Schema ersetzt ist.

Die Diskussion über solche Art von Ionengittern sei an den Schluß der Arbeit gesetzt, da bei den übrigen untersuchten Substanzen ähnliche Verhältnisse aufgefunden wurden.

II. Die Bestimmung des Kristallgitters des Coelestins[1]).

A) Elementarkörper und Translationsgruppe.

Coelestin kristallisiert[2]) rhombisch-bipyramidal mit dem Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0{,}7790:1:1{,}2800$$

und besitzt ein spezifisches Gewicht von 3,97 (natürliche Kristalle). Es standen drei gut gewachsene Kristalle von ziemlicher Größe zur Verfügung, an welchen besonders gut die Ebenen (001), (010), (110), (011) und (111) ausgebildet waren. Außerdem waren eine große Zahl wohlgewachsener kleiner Kristalle vorhanden. Zur Bestimmung der Identitätsperioden auf den Achsenrichtungen wurden zunächst drei Drehaufnahmen um (100), (010) und (001) gemacht. Mit Hilfe der Polanyischen Schichtlinienbeziehung ergab sich für die angenäherten Werte der Kantenlängen des Elementarkörpers:

$$\begin{aligned} a &= 8{,}3\ \text{Å} \\ b &= 5{,}3\ \text{Å} \\ c &= 6{,}8\ \text{Å}. \end{aligned} \qquad (1)$$

Nunmehr erfolgten Aufnahmen an den Ebenen (001) und (010) in einer Spektralkamera. Hieraus wurden die zugehörigen Netzebenenabstände und mit Hilfe dieser die genauen Werte für die Identitätsperioden ermittelt. Das a-Pinakoid tritt als Wachstumsfläche nur so untergeordnet auf, daß eine Aufnahme mit einer natürlich gewachsenen Ebene nicht möglich war. Es glückte jedoch, durch Anschleifen auch diese dritte Koordinatenebene freizulegen und im Spektrometer zur Reflexion zu bringen. Hier war allerdings die Linienschärfe nicht so günstig wie bei den natürlichen Begrenzungsflächen, so daß die Vermessung nur eine geringere Genauigkeit besitzt. Es wurde gefunden:

$$a = 8{,}31\ \text{Å}.$$

Bildet man mit diesen Werten das röntgenographische Achsenverhältni s so erhält man:

$$a:b:c = 1{,}56:1:1{,}28.$$

Dies stimmt mit dem goniometrischen dann genügend überein, wenn man in letzterem die a-Achse verdoppelt:

$$a:b:c = 1{,}5580:1:1{,}2800.$$

Die angeführten Werte der Grundperioden liefern für die Zahl von $SrSO_4$-Molekeln im Elementarkörper 3,98, was der ganzen Zahl 4 innerhalb der Fehlergrenze entspricht. Der Elementarkörper des $SrSO_4$ zeigt also große Ähnlichkeit mit dem des $BaSO_4$.

---

1) Vgl. R. W. James and W. A. Wood, l. c.

2) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. **2**, 387.

Zur Bestimmung der Raumgruppe wurden die Drehdiagramme, die mit kleinen Kristallen aufgenommen waren und daher eine große Zahl

Tabelle V.

Drehdiagramm um die [001]-Richtung.

$\lambda = 1{,}936 \quad 2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt
			Äquator $l = 0$			
26,8	13° 24′	0,231	0,05428	0,2330	2 0 0	m. st.—st.
34,4	17 12	0,295	0,08712	0,2955	2 1 0	s. st.
41,8	20 54	0,356	0,1314	0,3625	0 2 0	s. st.
50,8	25 24	0,429	0,1856	0,4308	2 2 0	m. st.
55,6	27 48	0,467	0,2171	0,4659	4 0 0	s. s. schw.
59,4	29 42	0,495	0,2450	0,5000	4 1 0	s. schw.
71,8	35 54	0,585	0,3485	0,5903	4 2 0	s. schw.
72,8	36 24	0,593	0,3498	0,5914	2 3 0	schw.
88,6	44 18	0,699	0,4885	0,6989	6 0 0	s. s. schw.
91,4	45 42	0,716	{ 0,5127	0,7160	4 3 0	s. schw.
			{ 0,5214	0,7220	6 1 0	schw.
93,6	46 48	0,729	0,5254	0,7249	0 4 0	m. st.
102,8	51 24	0,781	0,6199	0,7873	6 2 0	schw.
123,4	61 42	0,880	0,7841	0,8855	6 3 0	s. schw.
			I. Schichtlinie $l = 1$			
20,6	10 48	0,179	0,03360	0,1833	1 0 1	
26,4	13 12	0,228	0,05287	0,2299	0 1 1	m. st.
29,6	14 48	0,256	0,06644	0,2578	1 1 1	m. st.—schw.
32,2	16 6	0,278	0,07431	0,2726	2 0 1	schw.
37,6	18 48	0,322	0,1072	0,3274	2 1 1	m. st.
44,8	22 24	0,380	0,1422	0,3771	3 0 1	schw.
48,8	24 24	0,414	0,1750	0,4183	3 1 1	schw.
58,4	29 12	0,487	0,2372	0,4870	4 0 1	
68,2	34 6	0,561	0,3156	0,5618	0 3 1	m. st.
73,0	36 30	0,595	0,3593	0,5994	5 0 1	s. s. schw.
74,8	37 24	0,607	0,3699	0,6082	2 3 1	
91,8	45 54	0,718	0,5086	0,7115	6 0 1	
			II. Schichtlinie $l = 2$			
36,2	18 6	0,310	0,09369	0,3061	1 0 2	schw.
38,6	19 18	0,331	0,1130	0,3362	0 1 2	
42,8	21 24	0,364	0,1344	0,3666	2 0 2	s. s. schw.
47,6	23 48	0,404	0,1672	0,4089	2 1 2	schw.
53,0	26 30	0,446	0,2023	0,4498	3 0 2	s. schw.
54,2	27 6	0,455	0,2115	0,4599	0 2 2	schw.
56,2	28 6	0,471	0,2250	0,4744	1 2 2	m. st.
58,0	29 0	0,485	0,2351	0,4849	3 1 2	
61,6	30 48	0,512	0,2658	0,5150	2 2 2	
69,6	34 48	0,571	0,3301	0,5746	4 1 2	
79,6	39 48	0,641	0,4194	0,6476	5 0 2	

Drehdiagramm um die [100]-Richtung.
$\lambda = 1{,}936 \quad 2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt
			Äquator $l = 0$			
27,2	13° 36′	0,234	0,05287	0,2299	0 1 1	m. st.
32,4	16 12	0,279	0,08012	0,2831	0 0 2	st.
43,0	21 30	0,366	0,1314	0,3625	0 2 0	s. st.
54,6	27 18	0,459	0,2131	0,4616	0 1 3	schw.
68,0	34 0	0,559	0,3156	0,5618	0 3 1	m. st.
69,4	34 42	0,569	0,3205	0,5661	0 0 4	schw.
92,2	46 6	0,721	0,5254	0,7249	0 4 0	st.
93,4	46 42	0,727	0,5336	0,7305	0 1 5	schw.
116,6	58 18	0,851	0,7211	0,8492	0 0 6	m. st.
			I. Schichtlinie $h = 1$			
29,6	14 48	0,255	0,06644	0,2578	1 1 1	st.
41,4	20 42	0,353	0,1265	0,3557	1 1 2	m. st.
47,0	23 30	0,399	0,1650	0,4053	1 2 1	m. st.
56,2	28 6	0,470	{ 0,2251	0,4744	1 2 2	m. st.
			0,2267	0,4761	1 1 3	schw.
69,2	34 36	0,567	0,3252	0,5703	1 2 3	schw.
69,6	34 48	0,571	0,3292	0,5738	1 3 1	schw.
73,6	36 48	0,599	0,3669	0,6057	1 1 4	s. schw.
77,0	38 30	0,623	0,3893	0,6239	1 3 2	schw.
85,6	42 48	0,679	0,4654	0,6822	1 2 4	s. schw.
88,0	44 0	0,695	0,4894	0,6996	1 3 3	schw.
94,8	47 24	0,736	0,5472	0,7397	1 1 5	s. schw.
103,6	51 48	0,786	0,6191	0,7868	1 4 2	s. schw.
104,2	52 6	0,789	0,6296	0,7935	1 3 4	s. schw.
			II. Schichtlinie $h = 2$			
34,2	17 6	0,294	0,08712	0,2955	2 1 0	s. st.
37,8	18 54	0,323	0,1072	0,3274	2 1 1	m. st.
43,0	21 30	0,367	0,1344	0,3666	2 0 2	s. s. schw.
47,6	23 48	0,404	0,1672	0,4089	2 1 2	schw.
50,6	25 18	0,427	0,1856	0,4308	2 2 0	m. st.
53,6	26 48	0,451	0,2057	0,4535	2 2 1	schw.
61,4	30 42	0,510	{ 0,2658	0,5150	2 2 2	
			0,2674	0,5171	2 1 3	s. schw.
75,6	37 48	0,613	0,3748	0,6122	2 0 4	
90,0	45 0	0,707	0,5061	0,7114	2 2 4	
99,6	49 48	0,766	0,5797	0,7614	2 4 0	

von Interferenzen enthielten, durchindiziert. Als Beispiel für die dabei erzielte Übereinstimmung möge die Tabelle V gelten. Die quadratische Form lautet:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}01357\,h^2 + 0{,}03284\,k^2 + 0{,}02003\,l^2.$$

B) Raumgruppe.

Aus sämtlichen vorliegenden Diagrammen ergab sich für die Raumgruppenbestimmung die folgende Übersicht reflektierender Netzebenen:

1. Pinakoide:
   ($h00$): (200) (400) (600)
   ($0k0$): (020) (040)
   ($00l$): (002) (004) (006) (008).
2. Prismen:
   ($0kl$): (011) (012) (013) (015) (017) (022) (031) (033)
   (035) (042) (051)
   ($h0l$): (101) (102) (201) (202) (204) (301) (302) (401)
   (501) (502) (601)
   ($hk0$): (210) (220) (230) (240) (410) (420) (430) (610)
   (620) (630).
3. Bipyramiden:
   (hkl): (111) (112) (113) (114) (115) (121) (122) (123)
   (124) (131) (132) (133) (134) (142) (211) (212)
   (213) (221) (222) (224) (231) (311) (312) (412)
   usw.

Aus dieser Zusammenstellung kann man ersehen, daß von den 28 Raumgruppen der rhombisch-bipyramidalen Klasse nur V_h^1 bis V_h^{16} das Verhalten der Bipyramiden erfüllt. Davon fordern die Gruppen:

$$V_h^2,\ V_h^6,\ V_h^{10},\ V_h^{12},\ V_h^{14},\ V_h^{15},\ V_h^{16},$$

daß alle drei Pinakoide $R = d/2$ haben, was im vorliegenden Falle zutrifft. Die Prismenzonen lassen — ebenso wie beim Baryt — von diesen sieben Gruppen V_h^{16} als die einzige erscheinen, welche alle gefundenen Auslöschungen richtig wiedergibt. Der Intensitätsabfall deutet auf eine ganz ähnliche Anordnung der Atome wie beim Baryt hin. Auch hier ist es nicht möglich, quantitative Angaben bezüglich der Atomlagen zu machen.

III. Die Bestimmung des Kristallgitters des Anhydrits[1]).

A) Elementarkörper und Translationsgruppe.

Anhydrit kristallisiert rhombisch bipyramidal mit dem Achsenverhältnis[2])

$$a : b : c = 0{,}8932 : 1 : 1{,}0008.$$

Seine Dichte ist 2,96. Es wurden auch hier erst Schichtliniendiagramme hergestellt, die einen vorläufigen Anhalt für die Kantenlängen des Elementar-

1) Vgl. F. Rinne, H. Hentschel u. E. Schiebold, l. c.
2) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. 2, 386.

Tabelle VI.

Drehdiagramm um die [001]-Richtung.
$\lambda = 1{,}936$ Å; $2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung
		Äquator $l = 0$			
33,2	16° 36′	0,286	0,0774	0,288	0 2 0
36,2	18 6	0,310	0,0974	0,312	2 0 0
39,6	19 48	0,338	0,117	0,342	2 1 0
50,0	25 0	0,422	0,175	0,418	2 2 0
62,2	31 6	0,517	0,272	0,521	2 3 0
68,2	34 6	0,561	0,310	0,556	0 4 0
76,8	38 24	0,621	0,389	0,624	4 0 0
78,2	39 6	0,631	0,407	0,636	2 4 0
79,6	39 48	0,641	0,409	0,639	4 1 0
98,6	49 18	0,758	0,564	0,751	4 3 0
86,2	43 6	0,684	0,469	0,683	4 2 0
98,8	49 54	0,765	0,581	0,763	2 5 0
112,2	56 6	0,831	0,696	0,835	0 6 0
114,0	57 0	0,839	0,700	0,836	4 4 0
127,2	63 36	0,896	0,794	0,891	2 6 0
		I. Schichtlinie $l = 1$			
29,0	14 30	0,249	0,0629	0,251	1 1 1
40,4	20 12	0,346	0,121	0,348	1 2 1
56,2	28 6	0,471	0,218	0,467	1 3 1
60,8	30 24	0,506	0,257	0,508	3 1 1
68,8	34 24	0,565	0,316	0,562	3 2 1
72,6	36 18	0,590	0,353	0,594	1 4 1
78,4	39 12	0,632	0,412	0,642	3 3 1
95,2	47 36	0,738	0,527	0,726	1 5 1
95,6	47 48	0,741	0,548	0,740	3 4 1
108,0	54 0	0,810	0,647	0,804	5 1 1
115,4	57 42	0,845	0,705	0,840	5 2 1
117,0	58 30	0,853	0,722	0,850	3 5 1
120,0	60 0	0,865	0,740	0,860	1 6 1
		II. Schichtlinie $l = 2$			
46,2	23 6	0,391	0,155	0,393	0 2 2
48,4	24 12	0,411	0,175	0,412	2 0 2
52,4	26 12	0,441	0,194	0,440	2 1 2
61,0	30 30	0,507	0,252	0,502	2 2 2
72,2	36 6	0,590	0,349	0,591	2 3 2
77,2	38 36	0,623	0,387	0,622	0 4 2
88,2	44 6	0,695	0,467	0,683	4 0 2
89,2	44 36	0,702	{0,484	0,696	2 4 2
			{0,486	0,697	4 1 2
95,4	47 42	0,741	0,544	0,738	4 2 2

Drehdiagramm um die [010]-Richtung.
$\lambda = 1{,}936$ Å; $2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung
		Äquator $k = 0$			
32,0	16° 0′	0,275	0,0771	0,278	0 0 2
36,8	18 24	0,315	0,0974	0,312	2 0 0
37,4	18 42	0,321	0,1014	0,318	1 0 2
53,2	26 36	0,448	0,198	0,444	1 0 3
68,2	34 6	0,561	0,308	0,555	0 0 4
76,6	38 18	0,619	0,389	0,624	4 0 0
77,8	38 54	0,628	0,392	0,626	3 0 3
80,0	40 0	0,641	0,405	0,639	2 0 4
114,0	57 0	0,839	0,693	0,833	0 0 6
		I. Schichtlinie $k = 1$			
28,8	14 24	0,248	0,0629	0,250	1 1 1
40,4	20 12	0,346	0,117	0,342	2 1 0
51,6	25 48	0,435	{0,121	0,344	1 1 3
			0,194	0,440	2 1 2
61,4	30 42	0,511	0,258	0,508	3 1 1
80,0	40 0	0,642	{0,409	0,639	4 1 0
			0,412	0,642	3 1 3
82,2	41 6	0,658	0,422	0,650	2 1 4
89,2	44 36	0,701	0,486	0,697	4 1 2
104,0	54 0	0,809	0,647	0,805	5 1 1
		II. Schichtlinie $k = 2$			
44,2	22 6	0,375	0,145	0,380	0 2 2
50,0	25 0	0,422	0,175	0,418	2 2 0
60,4	30 12	0,503	0,252	0,502	2 2 2
63,8	31 54	0,528	0,275	0,524	1 2 3
76,6	38 18	0,619	0,386	0,622	0 2 4
86,6	43 18	0,685	0,467	0,683	4 2 0
88,4	44 12	0,698	0,483	0,695	2 2 4
95,8	47 54	0,742	0,544	0,738	4 2 2
115,4	57 42	0,845	0,705	0,840	5 2 1

körpers gaben. Die genauen Werte lieferten sodann Spektralaufnahmen in einem Schneidenspektrographen. Es ergab sich:

$$a = 6{,}20 \text{ Å}$$
$$b = 6{,}94 \text{ Å}$$
$$c = 6{,}97 \text{ Å}.$$

Das röntgenographische Achsenverhältnis lautet demnach:

$$a : b : c = 0{,}894 : 1 : 1{,}004.$$

Es stimmt mit dem kristallographischen innerhalb der Fehlergrenze genügend überein. Für die Zahl der im Elementarkörper enthaltenen Molekeln erhält man $3{,}98 \sim 4$. In der vorstehenden Tabelle VI sind die

Vermessungen zweier Schichtliniendiagramme zusammengestellt, wie sie zur Bestimmung der Raumgruppe benutzt wurden.

B) Raumgruppe.

Aus den vorliegenden Diagrammen wurden als reflektierende Netzebenen festgestellt:

1. Pinakoide:
   ($h00$) : (200) (400).
   ($0k0$) : (020) (040) (060).
   ($00l$) : (002) (004) (006).
2. Prismen:
   ($0k0$) : (022) (024) (042).
   ($h0l$) : (102) (103) (202) (204) (303) (402).
   ($hk0$) : (210) (220) (230) (240) (250) (260) (410) (420) (430) (440).
3. Bipyramiden:
   (111) (113) (121) (131) (141) (151) (161) (123)
   (212) (214) (222) (224) (232) (242) (311) (313)
   (321) (331) (341) (351) (412) (422) (511) (521) usw.

Die Diskussion der Raumgruppen läßt V_h^{17} als die einzig mögliche Raumgruppe erscheinen. Der Anhydrit zeigt also andere Symmetrieeigenschaften als der Baryt.

IV. Die Bestimmung des Kristallgitters des Anglesits[1]).

A) Elementarkörper und Translationsgruppe.

Anglesit kristallisiert nach den Angaben von P. v. Groth[2]) rhombisch bipyramidal mit dem Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0{,}7852 : 1 : 1{,}2894$$

und besitzt eine Dichte von 6,393 bis 6,39. Es standen hier nur kleine Kristalle zur Verfügung, so daß Spektralaufnahmen nicht gemacht werden konnten. Mit Hilfe von Drehdiagrammen wurden für die Kantenlängen des Elementarkörpers die folgenden Werte gefunden:

$$a = 8{,}46\ \text{Å}$$
$$b = 5{,}38\ \text{Å}$$
$$c = 6{,}95\ \text{Å}.$$

Tabelle VII zeigt als Beispiel die Vermessung zweier Schichtlinien[3]).

---

1) Vgl. R. W. James and W. A. Wood, l. c.

2) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. **2**, 390.

3) Vgl. H. Mark und K. Weissenberg, l. c.

Tabelle VII.

n	$2e$	$90-\mu = \text{arctg}\,\frac{e}{r}$	$\cos\mu$	$J = c$
1	12,1	11° 57′	0,207	6,93
2	25,9	24 22	0,413	6,96

Das röntgenographische Achsenverhältnis ist dementsprechend:

$$a : b : c = 1,57 : 1 : 1,29.$$

Es stimmt mit den kristallographischen genügend überein, wenn man in diesem die a-Achse verdoppelt. Die Zahl der im Elementarkörper befindlichen Molekeln $PbSO_4$ ergibt sich zu $4,06 \sim 4$.

B) Raumgruppe.

Auf Grund der auf den Aufnahmen enthaltenen Reflexionen wurde die Raumgruppe V_h^{16} festgestellt.

Tabelle VIII.

Drehdiagramm um die [001]-Richtung vom Anglesit.
$\lambda = 1,35$ Å; $2r = 5,72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität gemessen
			Äquator $l = 0$			
19,7	9° 51′	0,171	0,0288	0,1697	2 0 0	400
25,5	12 45	0,221	0,0476	0,2182	2 1 0	150
31,4	15 42	0,271	0,0713	0,2670	0 2 0	300
39,6	19 48	0,339	0,1151	0,3393	4 0 0	11
51,1	25 30	0,431	{0,1864	0,4317	4 2 0	} 8
			{0,1892	0,4350	2 3 0	
61,3	30 39	0,510	0,2589	0,5088	6 0 0	16
62,9	31 27	0,522	{0,2756	0,5250	4 3 0	} 19
			{0,2768	0,5261	6 1 0	
65,2	32 36	0,539	0,2853	0,5341	0 4 0	25
70,6	35 18	0,578	0,3303	0,5747	6 2 0	17
78,2	39 6	0,631	0,4004	0,6328	4 4 0	18
80,8	40 24	0,648	0,4194	0,6476	6 3 0	20
			I. Schichtlinie $l = 1$			
15,9	7 57	0,138	0,0179	0,1338	1 0 1	s. schw.
19,8	9 54	0,172	0,0285	0,1688	0 1 1	70
22,1	11 3	0,192	0,0357	0,1889	1 1 1	55
23,3	11 39	0,202	0,0394	0,1985	2 0 1	36
28,0	14 0	0,242	0,0573	0,2394	2 1 1	s. schw
36,4	18 12	0,312	0,0932	0,3053	3 1 1	18
41,8	20 54	0,357	0,1257	0,3545	4 0 1	25
49,0	24 30	0,415	0,1711	0,4136	0 3 1	8
51,6	25 48	0,435	0,1905	0,4365	5 0 1	12
54,8	27 24	0,460	0,1999	0,4471	2 3 1	18
62,8	31 24	0,521	0,2696	0,5192	6 0 1	3

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität gemessen
			II. Schichtlinie $l = 2$			
26,1	13 3	0,226	0,0498	0,2232	1 0 2	
29,0	14 30	0,250	0,0605	0,2460	0 1 2	
31,1	15 33	0,268	0,0714	0,2672	2 0 2	
35,6	17 48	0,306	0,0892	0,2987	2 1 2	
38,6	19 18	0,331	0,1074	0,3277	3 0 2	
40,0	20 0	0,342	0,1140	0,3376	0 2 2	
41,7	20 51	0,356	0,1252	0,3538	3 1 2	
44,6	22 18	0,380	0,1427	0,3778	2 2 2	

V. Die Bestimmung des Kristallgitters des Kaliumpermanganats.

A) Elementarkörper und Translationsgruppe.

Kaliumpermanganat kristallisiert[1]) rhombisch-bipyramidal, besitzt das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0{,}7972 : 1 : 1{,}2982$$

und hat die Dichte 2,703 bis 2,710.

Es standen mehrere kleine gut ausgebildete Kristalle zur Verfügung. Mit Hilfe von Drehdiagrammen ergab sich für den Elementarkörper:

$$a = 9{,}10\ \text{Å}$$
$$b = 5{,}69\ \text{Å}$$
$$c = 7{,}40\ \text{Å}.$$

Tabelle IX enthält die Auswertung einer Drehaufnahme um die [001]-Richtung.

Tabelle IX.

n	$2e$	$90-\mu = \text{arctg}\,\frac{e}{r}$	$\cos\mu$	$J = c$
1	11,3	11°11′	0,194	7,40
2	24,1	22 51	0,388	7,39

Bildet man das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 1{,}60 : 1 : 1{,}30,$$

so sieht man, daß es mit dem kristallographischen identisch ist, sobald man in letzterem den Wert für die a-Achse mit 2 multipliziert. Im Elementarkörper sind 3,997 $\sim$ 4 Molekeln $KMnO_4$ enthalten.

Tabelle X zeigt zwei mit einem kleinen Kristall angefertigte Schichtlinienaufnahmen.

B) Raumgruppe.

Die Raumgruppendiskussion ergibt das gleiche wie beim Baryt. Als einzig zulässige erscheint die Raumgruppe V_h^{16}. Auch der Intensitäts-

1) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. 2, 168.

abfall zeigt dasselbe Verhalten wie der des $BaSO_4$. Die Atomschwerpunktslagen sind quantitativ nicht zu bestimmen.

Tabelle X.

Drehdiagramm um die [010]-Richtung

$\lambda = 1{,}435$ A; $2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität geschätzt
			Äquator $k = 0$			
14,8	7° 24′	0,128	0,0157	0,125	1 0 1	
18,6	9 18	0,162	0,0251	0,158	2 0 0	st.
22,0	11 0	0,190	0,0345	0,186	2 0 1	schw.
23,2	11 36	0,200	0,0376	0,194	0 0 2	st.
24,8	12 24	0,215	0,0439	0,209	1 0 2	schw.—m. st.
28,8	14 24	0,251	0,0628	0,250	2 0 2	s. s. schw.
30,3	15 10	0,261	0,0659	0,256	3 0 1	schw.-s. schw.
35,6	17 48	0,306	0,0909	0,301	1 0 3	s. schw.
38,4	19 12	0,330	0,0109	0,330	2 0 3	schw.
44,8	22 24	0,381	0,141	0,375	3 0 3	schw.
48,0	24 0	0,406	0,166	0,407	5 0 1	s. schw.
58,2	29 6	0,487	{0,241	0,488	1 0 5	
			0,242	0,490	5 0 3	
60,4	30 12	0,503	0,251	0,501	4 0 4	s. s. schw.
			I. Schichtlinie $k = 1$			
17,2	8 36	0,150	0,0222	0,149	1 1 0	
18,4	9 12	0,160	0,0253	0,159	0 1 1	st.
20,0	10 0	0,173	0,0316	0,178	1 1 1	m. st.—schw.
23,6	11 48	0,204	0,0410	0,202	2 1 0	m. st.—st.
25,6	12 48	0,221	0,0504	0,224	2 1 1	schw.
27,2	13 36	0,236	0,0535	0,231	0 1 2	schw.
28,0	14 0	0,241	0,0598	0,244	1 1 2	m. st.
31,6	15 48	0,272	0,0724	0,269	3 1 0	
32,2	16 6	0,278	0,0786	0,280	2 1 2	s. schw.
33,0	16 30	0,284	0,0818	0,286	3 1 1	schw.
36,2	18 6	0,311	0,100	0,316	0 1 3	schw.
38,0	19 0	0,326	0,107	0,327	1 1 3	s. schw.
39,2	19 36	0,335	0,110	0,332	3 1 2	schw.
42,2	21 6	0,360	0,126	0,355	2 1 3	s. schw.
47,2	23 36	0,401	0,157	0,396	3 1 3	s. schw.
			II. Schichtlinie $k = 2$			
35,0	17 30	0,300	0,0887	0,298	2 2 0	m. st.
36,8	18 24	0,315	{0,0981	0,313	2 2 1	schw.
			0,101	0,318	0 2 2	m. st.
38,6	19 18	0,330	0,107	0,327	1 2 2	schw.
41,8	20 54	0,356	0,126	0,355	2 2 2	m. st.—schw.

Drehdiagramm um die [001]-Richtung

$\lambda = 1{,}435$ A; $2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	sin $\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ber.	nis $\frac{\vartheta}{2}$ gef.	Indizierung	Intensität
			Äquator $l = 0$			
18,5	9° 15′	0,161	0,0249	0,1578	2 0 0	st.
23,9	11 57	0,207	0,0408	0,2020	2 1 0	m. st.—st.
29,8	14 54	0,257	0,0636	0,2522	0 2 0	s. st.
34,9	17 27	0,300	0,0885	0,2975	2 2 0	m. st.
37,2	18 36	0,319	0,0995	0,3154	4 0 0	schw.—m. st.
40,4	20 12	0,345	0,1154	0,3397	4 1 0	schw.
48,2	24 6	0,408	0,1631	0,4039	4 2 0	m. st.
49,0	24 30	0,415	0,1680	0,4099	2 3 0	
57,5	28 45	0,481	0,2238	0,4731	6 0 0	schw.
59,1	29 33	0,493	0,2397 0,2426	0,4896 0,4925	6 1 0 4 3 0	schw.-s. schw.
60,9	30 27	0,507	0,2544	0,5044	0 4 0	m. st.—schw.
65,5	32 45	0,541	0,2874	0,5361	6 2 0	schw.—m. st.
73,7	36 51	0,600	0,3539 0,3669	0,5949 0,6057	4 4 0 6 3 0	schw. schw.
			I. Schichtlinie $l = 1$			
18,6	9 18	0,162	0,0253	0,1591	0 1 1	st.
20,5	10 15	0,178	0,0315	0,1775	1 1 1	m. st.—schw.
23,1	11 33	0,200	0,0343	0,1852	2 0 1	m. st.
26,6	13 18	0,230	0,0502	0,2241	2 1 1	schw.
30,3	15 9	0,261	0,0654	0,2569	3 0 1	schw.-s. schw.
33,7	16 51	0,290	0,0813	0,2851	3 1 1	schw.
38,3	19 9	0,328	0,1089	0,3300	4 0 1	schw.
45,9	22 57	0,390	0,1525	0,3905	0 3 1	
47,4	23 42	0,402	0,1648	0,4060	5 0 1	s. schw.
49,4	24 42	0,418	0,1774	0,4212	2 3 1	s. schw.
58,7	29 21	0,490	0,2332	0,4829	6 0 1	schw.
79,3	39 39	0,638	0,4069	0,6379	0 5 1	schw.-s. schw.
			II. Schichtlinie $l = 2$			
24,4	12 12	0,211	0,0438	0,2093	1 0 2	schw.—m. st.
27,3	13 39	0,236	0,0535	0,2313	0 1 2	schw.
29,9	14 57	0,258	0,0625	0,2500	2 0 2	
32,3	16 9	0,278	0,0784	0,2800	2 1 2	s. schw.
36,1	18 3	0,310	0,0936	0,3059	3 0 2	s. schw.
37,4	18 42	0,321	0,1012	0,3181	0 2 2	m. st.
38,5	19 15	0,330	0,1074	0,3277	1 2 2	
39,6	19 48	0,339	0,1095	0,3309	3 1 2	
42,2	21 6	0,360	0,1261	0,3551	2 2 2	m. st. — schw.
46,9	23 27	0,398	0,1530	0,3912	4 1 2	
52,3	26 9	0,441	0,1930	0,4393	5 0 2	
67,6	33 48	0,556	0,2920	0,5404	0 4 2	schw.

VI. Die Bestimmung des Kristallgitters des Kaliumperchlorats.

A) Elementarkörper und Translationsgruppe.

Im Anschluß an die des Kaliumpermangats wurde die Untersuchung auch auf das Kaliumperchlorat ausgedehnt. Das kristallographische Achsenverhältnis des rhombisch-bipyramidal kristallisierenden[1] $KClO_4$ ist

$$a : b : c = 0{,}7817 : 1 : 1{,}2792.$$

Seine Dichte beträgt 2,524 bis 2,525.

Mit Hilfe von Drehdiagrammen wurde für den Elementarkörper gefunden:

$$a = 8{,}84\ \text{Å}$$
$$b = 5{,}65\ \text{Å}$$
$$c = 7{,}23\ \text{Å}.$$

Tabelle XI gibt die bei der Vermessung der c-Achse erhaltenen Werte wieder.

Tabelle XI.

n	$2e$	$90-\mu = \text{arctg}\,\frac{e}{r}$	$\cos\mu$	$J = c$
1	11,6	11° 28′	0,198	7,22
2	24,7	23 21	0,396	7,24

Das röntgenographische Achsenverhältnis lautet somit:

$$a : b : c = 1{,}56 : 1 : 1{,}28.$$

In dem kristallographischen muß also auch hier die a-Achse verdoppelt werden. Im Elementarkörper befinden sich $4{,}01 \sim 4$ Molekeln.

B) Raumgruppe.

Die Diskussion der Raumgruppen führt auch hier auf V_h^{16}. Im übrigen liegen die Verhältnisse genau so wie beim Baryt.

Tabelle XII.

Drehdiagramm um die [001]-Richtung vom $KClO_4$.
$\lambda = 1{,}435$ Å; $2r = 5{,}72$ cm.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität
			Äquator $k = 0$			
19,6	9° 48′	0,170	0,0264	0,1625	2 0 0	st.
23,3	11 39	0,202	0,0425	0,2062	2 1 0	m. st.
29,3	14 39	0,253	0,0645	0,2540	0 2 0	s. st.
36,0	18 0	0,309	0,0909	0,3015	2 2 0	m. st.
38,0	19 0	0,326	0,1054	0,3247	4 0 0	schw.
41,0	20 30	0,350	0,1215	0,3486	4 1 0	s. schw.

1) P. v. Groth, Chem. Kristallogr. 2, 167.

$2e$ in mm	$\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gef.	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ ber.	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität
			Äquator $k = 0$			
49,6	24 48	0,420	0,1699	0,4122	4 2 0	m. st.
			0,1715	0,4141	2 3 0	schw.
59,3	29 39	0,495	0,2372	0,4870	6 0 0	schw.
			0,2506	0,5006	4 3 0	
61,2	30 36	0,509	0,2533	0,5033	6 1 0	m. st.—st.
			0,2581	0,5080	0 4 0	
67,0	33 30	0,552	0,3017	0,5493	6 2 0	schw.
73,9	36 57	0,601	0,3635	0,6029	4 4 0	s. schw.-schw.
76,8	38 24	0,621	0,3823	0,6183	6 3 0	schw.
			I. Schichtlinie $l = 1$			
18,6	9 18	0,162	0,0260	0,1612	0 1 1	st.
20,9	10 27	0,181	0,0326	0,1806	1 1 1	schw.
23,1	11 33	0,200	0,0362	0,1903	2 0 1	m. st.
26,6	13 18	0,230	0,0523	0,2287	2 1 1	schw.
31,4	15 42	0,271	0,0691	0,2629	3 0 1	m. st.—schw.
34,9	17 27	0,300	0,0853	0,2921	3 1 1	schw.-s. schw.
38,8	19 24	0,332	0,1153	0,3396	4 0 1	schw.
47,2	23 36	0,400	0,1550	0,3937	0 3 1	schw.
49,8	24 54	0,421	0,1745	0,4177	5 0 1	schw.
50,6	25 18	0,427	0,1814	0,4259	2 3 1	schw.
60,2	30 6	0,501	0,2470	0,4970	6 0 1	s. schw.
79,4	39 42	0,639	0,4131	0,6427	0 5 1	schw.
			II. Schichtlinie $l = 2$			
24,6	12 18	0,213	0,0460	0,2145	1 0 2	m. st.
26,6	13 18	0,230	0,0555	0,2356	0 1 2	m. st.
29,0	14 30	0,250	0,0657	0,2563	2 0 2	st.
33,8	16 54	0,291	0,0819	0,2862	2 1 2	schw.
37,1	18 33	0,318	0,0987	0,3142	3 0 2	m. st.—schw.
38,0	19 0	0,326	0,1039	0,3223	0 2 2	m. st.—schw.
39,3	19 39	0,336	0,1105	0,3324	1 2 2	schw.
40,0	20 0	0,342	0,1148	0,3388	3 1 2	s. schw.
43,4	21 42	0,370	0,1303	0,3610	2 2 2	m. st.—schw.
47,2	23 36	0,400	0,1609	0,4011	4 1 2	s. schw.
53,2	26 36	0,448	0,2041	0,4518	5 0 2	m. st.—schw.
66,4	33 12	0,547	0,2975	0,5454	0 4 2	m. st.—schw.

Zusammenstellung

der untersuchten Substanzen und gefundenen Werte.

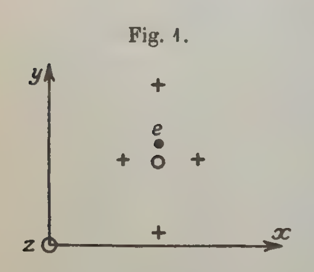
Subst.	Mol.-Gew.	a	b	c	Zahl im El.-Körp.	Raum-gruppe	Röntg.-Achsen-verhältnis
$CaSO_4$	136,13	6,20	6,94	6,97	4	V_h^{17}	0,89 : 1 : 1,00
$SrSO_4$	183,69	8,31	5,34	6,84	4	V_h^{16}	1,56 : 1 : 1,28
$BaSO_4$	233,43	8,85	5,45	7,14	4	V_h^{16}	1,62 : 1 : 1,31
$PbSO_4$	303,26	8,46	5,38	6,95	4	V_h^{16}	1,57 : 1 : 1,29
$KMnO_4$	158,03	9,10	5,69	7,40	4	V_h^{16}	1,60 : 1 : 1,30
$KClO_4$	138,56	8,84	5,65	7,23	4	V_h^{16}	1,56 : 1 : 1,28

Die Berechnung der Doppelbrechung des Baryts.

Im zweiten Abschnitt der vorliegenden Arbeit soll, wie bereits angedeutet, mit Hilfe optischer Daten versucht werden, eine Entscheidung darüber zu treffen, ob das einfachste der für den Baryt röntgenographisch zulässigen Modelle, nämlich A_1, auch optisch möglich ist. Zu diesem Zwecke wird an Hand der Born-Ewald'schen Theorie[1]) die Doppelbrechung berechnet. Hierbei handelt es sich um die Bestimmung der Größe von Kristallschwingungen, als deren Funktion dann der Brechungsindex gegeben ist.

Die Doppelbrechung eines Kristalles kommt dadurch zustande, daß die Kraft, die notwendig ist, um ein Resonanzelektron um die Längeneinheit aus seiner Ruhelage zu entfernen, abhängig ist von der Richtung der Entfernung. In Fig. 1 z. B. wird eine größere Kraft zur Verschiebung des Elektrons e um einen bestimmten Betrag in der y-Richtung erforderlich sein, als zur Verschiebung um den gleichen Betrag in der x-Richtung, weil nämlich im zweiten Falle die positiven Ladungen der Nachbarionen die Entfernung mehr unterstützen als im ersten. Oder mit anderen Worten: Die Polarisierbarkeit des Ions in der x-Richtung ist größer als in der y-Richtung. Eine in der yz-Ebene polarisierte optische Welle, deren elektrischer Vektor also in der x-Richtung liegt, wird daher eine stärkere Bewegung des Elektrons, also auch eine stärkere sekundäre Kugelwelle erzeugen, als eine in der xz-Ebene polarisierte Welle. Die Interferenz der einfallenden Welle mit den sekundären Kugelwellen bewirkt nun, daß in den verschiedenen Richtungen verschieden große Phasengeschwindigkeiten auftreten.

Fig. 1.



Maßgebend für die Größe der Doppelbrechung ist die Differenz der Polarisierbarkeiten in den verschiedenen Richtungen. Ein Kristallion — in der vorliegenden Rechnung stets als linearer Oszillator idealisiert — kann aus zwei Gründen verschiedene Polarisierbarkeiten aufweisen:

1. Es kann die Bindung des Resonanzelektrons an das eigene Ion anisotrop sein, so daß das isolierte Ion als anisotroper linearer Oszillator aufzufassen ist.

2. Es kann ein Ion, welches im isolierten Zustande einem isotropen Oszillator entspricht, durch den Einbau in ein niedrig symmetrisches Kristallgitter (vgl. Fig. 1) anisotrope Eigenschaften annehmen.

---

1) M. Born, Atomtheorie d. festen Zustandes (Dynamik d. Kristallgitter). Enzyklopädie d. math. Wiss. 5, 25.

Die gesamte Doppelbrechung eines Kristalles setzt sich also zusammen aus der Wirkung der Anisotropie der einzelnen das Gitter konstituierenden Oszillatoren und der Wirkung der durch die gegenseitige Lage der Oszillatoren verursachten Gitteranisotropie. Die Gitteranisotropie läßt sich nach der Born-Ewald'schen Methode berechnen, während die Anisotropie des einzelnen Oszillators anderweitig aus experimentellen Daten abgeschätzt werden müßte, wollte man die experimentell gefundene Doppelbrechung theoretisch wiedergeben. Nimmt man aber umgekehrt die gefundene Doppelbrechung als gegeben an, so kann man unter der Voraussetzung eines bestimmten Gittermodelles berechnen, welche Anisotropie das Einzelion besitzen muß, wenn der Kristall der Erfahrung genügen soll. Diese Anisotropie des Ions, im vorliegenden Fall des SO_4-Ions, darf aber bestimmte Grenzen, die durch seinen Bau gegeben sind, nicht überschreiten. Dadurch, daß man nun untersucht, ob diese Grenzen eingehalten werden, kann man zu einem Schluß über das Zutreffen des zugrunde gelegten Gittermodelles kommen. Die Polarisierbarkeit wird in nachfolgender Rechnung aus den Kristalleigenfrequenzen bestimmt.

Es wird im folgenden nun angenommen, daß die Doppelbrechung ihre Entstehung in überwiegendem Maße dem SO_4-Ion verdankt, so daß die Beiträge, die die Ba-Ionen liefern, vernachlässigt werden können. Demgemäß kommen in der Rechnung auch nur zwei Arten von Eigenschwingungen vor, nämlich die des Kristalles, die unmittelbar für die Doppelbrechung in Frage kommen, und die des SO_4-Ions im isolierten Zustande. Unter Eigenschwingungen des Kristalles werden diejenigen Schwingungen der Elektronen des Ions verstanden, die unter der gleichzeitigen Einwirkung sämtlicher Gitterpartikeln und der Eigenbindungen des SO_4-Ions stattfinden, also durch Modifikation der Eigenschwingungen des isolierten SO_4-Ions beim Einbau in das Gitter entstehen.

Als vereinfachende Annahme wird zunächst einmal das SO_4-Ion als punktförmiger linearer Oszillator mit N-facher Ladung und Masse in Ansatz gebracht. Ihm sollen die sämtlichen Eigenschaften des Ions, insbesondere dessen Eigenschwingungen zukommen.

Der in der Rechnung eingeschlagene Weg ist dann kurz folgender:

Für die N-fachen Elektronenschwerpunkte der Ersatzoszillatoren wird die Bewegungsgleichung aufgestellt. In ihr tritt als Unbekannte die Differenz W der Eigenschwingungen des Kristalles Ω und der des Oszillators (Ions) Ω_J auf.

$$W = \Omega - \Omega_J.$$

Für W erhält man in den verschiedenen Kristallrichtungen verschiedene Werte. Wäre die Bindung des Ions eine isotrope, so würden die Differenzen der W direkt die Differenzen der Eigenschwingungen des

Kristalles wiedergeben. Nun ist aber in dem vorliegenden Kristallmodell, in dem ja das SO_4-Ion eine Scheibe bildet, eine derartige isotrope Bindung nicht zu erwarten. Der Ersatzoszillator wird daher von vornherein als anisotrop angenommen, so daß man aus der Bewegungsgleichung lediglich Werte für die Differenzen $\Omega - \Omega_z$ erhält. Mit Hilfe der empirischen Kurven für die Dispersion wird dann festgestellt, wie groß Ω_z in den verschiedenen Richtungen sein muß, damit der Kristall den beobachteten optischen Eigenschaften genügt. Es sind somit ganz bestimmte Bedingungen gegeben, denen der Oszillator gehorchen muß, wenn das Kristallmodell nicht abgelehnt werden soll.

Ob nun diese Bedingungen in der Tat erfüllt sind, läßt sich bis zu einem gewissen Grade auf anderem Wege nachprüfen. Denkt man sich nämlich ein SO_4-Ion unter Beibehaltung seiner Scheibengestalt aus dem Kristall herausgeschnitten und seinen Einwirkungen entzogen, so muß es dank der in ihm selbst wirkenden Kräfte Eigenschwingungen zeigen, die denjenigen entsprechen, welche die optische Erfahrung von dem Oszillator im Kristall verlangt.

Es ist daher auch eine Berechnung der Eigenschwingungen eines isolierten SO_4-Ions durchgeführt worden. Ein Vergleich der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Werte miteinander zeigt, daß das Modell A_1 optisch nicht möglich ist.

I. Gang der Rechnung.

1. Anzahl und Verteilung der Resonanzelektronen. Ladung der Gitterpartikeln.

Die optischen Eigenschaften eines Kristalles sind bedingt durch Anzahl, Verteilung und Bindungsfestigkeit derjenigen Elektronen, die genügend frei sind, um durch eine Lichtwelle zum Mitschwingen angeregt zu werden.

Der Baryt ist aufgebaut aus Ba^{++}- und SO_4^{--}-Ionen. Im Ba-Ion, das bereits zwei Elektronen verloren hat, werden die übrigen Elektronen wohl so starken anziehenden Kräften ausgesetzt sein, daß sie für die Doppelbrechung nicht in Betracht kommen. Diese Annahme entspricht der Tatsache, daß die Dispersionen von Lösungen mit gleichem Anion weitgehend unabhängig sind von der Natur des Kations[1]. Im SO_4-Ion muß man zwischen dem Schwefelatom und den vier Sauerstoffatomen unterscheiden. Das Schwefelatom hat ebenfalls negative Ladungen abgegeben. Es gilt für dieses dasselbe wie für das Ba-Atom. Die vier Sauerstoffatome dagegen haben Elektronen aufgenommen. Lediglich bei

1) A. Heydweiller u. O. Grube, Ann. d. Phys. **49**, 653 (1916).

ihnen werden daher Resonanzelektronen vorhanden sein können. Auch diese Behauptung hat ihre Stütze im experimentellen Befund. Es hat sich nämlich gezeigt[1]), daß die Ionen NO_3^- und CO_3^{--} dasselbe Refraktionsäquivalent besitzen wie Al_2O_3 und SO_3. Diese Tatsache kann nur dann gedeutet werden, wenn man annimmt, daß das Zentralatom seine Valenzelektronen abgegeben hat und die Molekularrefraktion allein von dem gleichen aus drei Sauerstoffatomen bestehenden umgebenden Ring bestimmt wird. Die gefundenen Zahlenwerte sind:

$$Al_2O_3 = 10{,}6$$
$$SO_2 = 10{,}8$$
$$NO_3^- = 10{,}4$$
$$CO_3^{--} = 11{,}1.$$

Es liegt kein Grund zu der Annahme vor, daß sich ein Gefüge aus vier O-Atomen wesentlich anders verhalten sollte als ein solches von drei O-Atomen.

Über die Zahl der Resonanzelektronen läßt sich von vornherein nur soviel sagen, daß man — entsprechend der Konstitution des SO_4-Ions — eine ganze durch vier teilbare Zahl erwarten muß. Sie sei mit »N« bezeichnet. Zur Vereinfachung der Rechnung denke man sich die sämtlichen schwingungsfähigen Elektronen des SO_4-Ions zu einem einzigen Resonator mit N-facher Masse und Ladung in deren Schwerpunkt vereinigt. Dieser Resonator soll durch eine quasielastische Kraft an seine Ruhelage, die mit dem Schwerpunkt der O-Atome zusammenfällt, gebunden sein[2]).

Für die Ladungen der einzelnen Gitterpartikeln findet man:

Tabelle I.

Kation	Anionrumpf	Elektronenschwerpunkt
$+2e$	$+(N-2)\,e$	$-Ne$

2. Komponenten der auf einen Elektronenschwerpunkt wirkenden Kraft.

Die Bewegungen der Elektronenschwerpunkte erfolgen unter dem Einfluß:

1. eines elektrostatischen Feldes,
2. einer zugestrahlten Energiemenge.

Das elektrostatische Feld stammt von den ruhenden Gitterpartikeln her. Jeder Gitterpunkt liefert einen Beitrag dazu und wird bei der Summa-

1) Wasastjerna, Phys. Ber. 5, 226 (1924).
2) C. Hermann, Zeitschr. f. Phys. 16, 103 (1923).

tion entsprechend berücksichtigt. Ausgenommen bei der Summenbildung bleibt nur das dem betrachteten Elektronenschwerpunkt zugehörige Anion, das ja seine geometrische Ruhelage bildet. Als Ersatz hierfür wird eine quasielastische Kraft angenommen, die den Elektronenschwerpunkt in die Ruhelage zurückzutreiben sucht. Diese Kraft entspricht der Bindung des Elektronenschwerpunktes an das Anion, gibt also eine spezifische Eigenschaft des SO_4-Ions wieder. Da nun das Ion von der Kugelsymmetrie stark abweicht, wird man die quasielastische Kraft anisotrop ansetzen müssen.

Die zugestrahlte Energie rührt von den übrigen schwingenden N-fachen Elektronen her.

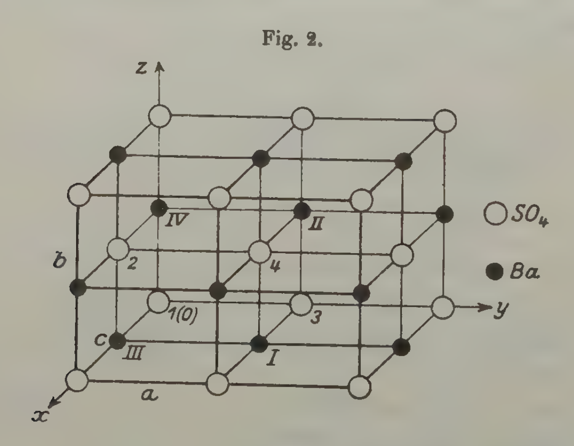
Beide Faktoren, 1. sowohl wie 2., geben die speziellen Eigenschaften des Kristalles wieder. Die nachfolgenden Abschnitte befassen sich mit ihren numerischen Auswertungen. Dabei wird so vorgegangen, daß zunächst die aus der Gittersymmetrie erkennbaren vereinfachenden Beziehungen zwischen den Potentialen aufgestellt werden.

3. Folgerungen aus der Gittersymmetrie für die Potentiale.

Man denke sich in den Punkt 1 den Anfang eines rechtwinkligen Koordinatensystems derart gelegt, daß die Achsen mit den Kanten des Elementarkörpers zusammenfallen (s. Fig. 2).

Jeder Gitterpunkt wird als Endpunkt eines von 0 gezogenen Vektors $\mathfrak{r}_k^l$ definiert. Dabei dient k zur Bezeichnung des Punktes innerhalb der

Fig. 2.



Zelle und heißt Basisindex[1]). l als Abkürzung von l_1, l_2, l_3 wird Zellenindex genannt. l_1, l_2, l_3 sind ganze Vielfache der durch den Elementarkörper auf den Achsen abgeschnittenen Längen, die — wie in

1) Vgl. M. Born, l. c.

der Kristallographie üblich — als Einheitslängen benutzt werden. Sie geben die Lage einer beliebigen Gitterzelle an. Es ist

$$\mathfrak{r}_k^l = \mathfrak{r}_k + \mathfrak{r}^l \qquad \text{(Enc. Gl. 2).}$$

Für den Vektor, der von einer Partikel k' der Basiszelle ($l = 0$) zu einer beliebigen Partikel k in der Zelle l gezogen wird, wird ein besonderes Zeichen eingeführt:

$$\mathfrak{r}_{kk'}^l = \mathfrak{r}_k^l - \mathfrak{r}_{k'} = \mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'} + \mathfrak{r}^l. \qquad \text{(Enc. Gl. 3).}$$

Die Komponenten werden entsprechend bezeichnet mit:

$$x_{kk'}^l, \quad y_{kk'}^l, \quad z_{kk'}^l.$$

Allgemein muß dann der Vektor, der von irgendeinem Gitterpunkt $\mathfrak{r}_{k'}^{l'}$ zu einem beliebigen anderen $\mathfrak{r}_k^l$ gezogen werden kann, in der Form geschrieben werden:

$$\mathfrak{r}_{kk'}^{l-l'} = \mathfrak{r}_k^l - \mathfrak{r}_{k'}^{l'} \qquad \text{(Enc. Gl. 4).}$$

Die Verrückung einer Gitterpartikel ist: $\mathfrak{u}_k^l$. Die Differenz der Verrückungen zweier Partikeln wird demnach durch

$$\mathfrak{u}_{kk'}^{ll'} = \mathfrak{u}_k^l - \mathfrak{u}_{k'}^{l'}$$

zum Ausdruck gebracht. Der Abstand zweier verschobener Partikeln ist dann:

$$\mathfrak{r}_{kk'}^{l-l'} + \mathfrak{u}_{kk'}^{ll'}.$$

In vorliegender Rechnung kommen drei Arten von Summationen vor (vgl. Enc. S. 533):

1. Summationen über den Basisindex k: $\sum_k$. k durchläuft hier die Werte $1, 2 \ldots s$, wenn s die im Elementarkörper enthaltene Zahl von Partikeln bedeutet.

2. Summen über solche Glieder, die durch zyklische Vertauschung der rechtwinkligen Koordinaten auseinander hervorgehen. Bei ihnen kommt das Zeichen zur Anwendung:

$$\sum_x \text{ bzw. } \sum_{xy}$$

Im Falle der Doppelsumme sind xy als Indizes zu behandeln, wenn sie unabhängig voneinander die Koordinaten xyz durchlaufen.

3. Summationen über den Zellenindex:

$$\mathop{\mathrm{S}}_l \text{ bzw. } \mathop{\mathrm{S}}_{ll'}$$

l_1, l_2, l_3 bzw. l'_1, l'_2, l'_3 durchlaufen hierbei unabhängig voneinander alle ganzen Zahlen von $-\infty$ bis $+\infty$.

Zwischen den Gitterpartikeln werden konservative Zentralkräfte wirkend angenommen. Die potentielle Energie zwischen zwei Teilchen $\mathfrak{r}_k^l$ und $\mathfrak{r}_{k'}^{l'}$ ist demnach eine Funktion ihrer Entfernung. Sie hat den Wert:

$$\varphi_{kk'}(|\mathfrak{r}_{kk'}^{l-l'}|) = \varphi_{kk'}^{l-l'}.$$

Die potentielle Energie zwischen einer Partikel der Basis und einer beliebigen anderen $(\mathfrak{r}_k^l)$ muß daher geschrieben werden:

$$\varphi_{kk'}(|\mathfrak{r}_{kk'}^l|) = \varphi_{kk'}^l. \qquad \text{(Enc. Gl. 8).}$$

Der Elementarkörper des Baryts enthält nach dem röntgenographischen Ergebnis in Teil I vier Molekeln. Wenn man die Elektronenschwerpunkte der vier Sauerstoffkomplexe, die ja, wie bereits gezeigt, für die Rechnung eine besondere Bedeutung besitzen, gesondert betrachtet, so muß man in der Basiszelle zwölf Partikeln unterscheiden, nämlich: vier Kationen, vier Anionrümpfe (im folgenden kurz als Anionen bezeichnet) und vier Elektronenschwerpunkte. Die Bezeichnung der zwölf Partikeln geschieht durch die Zahlen 1, 2, 3, 4 und die Indizes α = Anion, β = Kation und ε = Elektronenschwerpunkt. Das Zeichen:

$$\sum_{k_\varepsilon}$$

bedeutet die Summation über die vier Elektronenschwerpunkte. Entsprechendes gilt für:

$$\sum_{k_\alpha} \quad \text{und} \quad \sum_{k_\beta}$$

Für die Komponenten des Ortsvektors erhält man:

Tabelle II.

k^l	x_k^l	y_k^l	z_k^l
1 ε, α	$0 + l_1$	$0 + l_2$	$0 + l_3$
2 ε, α	$\frac{1}{2} + l_1$	$0 + l_2$	$\frac{1}{2} + l_3$
3 ε, α	$0 + l_1$	$\frac{1}{2} + l_2$	$0 + l_3$
4 ε, α	$\frac{1}{2} + l_1$	$\frac{1}{2} + l_2$	$\frac{1}{2} + l_3$
1 β	$\frac{1}{2} + l_1$	$\frac{1}{2} + l_2$	$0 + l_3$
2 β	$0 + l_1$	$\frac{1}{2} + l_2$	$\frac{1}{2} + l_3$
3 β	$\frac{1}{2} + l_1$	$0 + l_2$	$0 + l_3$
4 β	$0 + l_1$	$0 + l_2$	$\frac{1}{2} + l_3$

Hieraus folgt leicht für den Abstand zweier Gitterpartikeln die Tabelle III.

Für die potentielle Energie $\varphi_{kk'}^{l_1 l_2 l_3}$ zwischen den Gitterpunkten $\mathfrak{r}_k^{l_1 l_2 l_3}$ und $\mathfrak{r}_{k'}^0$ lassen sich leicht die in den Tabellen IV und V enthaltenen Beziehungen ableiten.

Tabelle III.

Komponenten von $\mathfrak{r}^{l}_{k\,k'}$.

$k =$	$1\,\varepsilon$	$2\,\varepsilon$	$3\,\varepsilon$	$4\,\varepsilon$
$k' = 1\,\varepsilon, \alpha$	l_1 l_2 l_3	$\frac{1}{2} + l_1$ l_2 $\frac{1}{2} + l_3$	l_1 $\frac{1}{2} + l_2$ l_3	$\frac{1}{2} + l_1$ $\frac{1}{2} + l_2$ $\frac{1}{2} + l_3$
$2\,\varepsilon, \alpha$	$-\frac{1}{2} + l_1$ l_2 $-\frac{1}{2} + l_3$	l_1 l_2 l_3	$-\frac{1}{2} + l_1$ $\frac{1}{2} + l_2$ $-\frac{1}{2} + l_3$	l_1 $\frac{1}{2} + l_2$ l_3
$3\,\varepsilon, \alpha$	l_1 $-\frac{1}{2} + l_2$ l_3	$\frac{1}{2} + l_1$ $-\frac{1}{2} + l_2$ $\frac{1}{2} + l_3$	l_1 l_2 l_3	$\frac{1}{2} + l_1$ l_2 $\frac{1}{2} + l_3$
$4\,\varepsilon, \alpha$	$-\frac{1}{2} + l_1$ $-\frac{1}{2} + l_2$ $-\frac{1}{2} + l_3$	l_1 $-\frac{1}{2} + l_2$ l_3	$-\frac{1}{2} + l_1$ l_2 $-\frac{1}{2} + l_3$	l_1 l_2 l_3
$1\,\beta$	$-\frac{1}{2} + l_1$ $-\frac{1}{2} + l_2$ l_3	l_1 $-\frac{1}{2} + l_2$ $\frac{1}{2} + l_3$	$-\frac{1}{2} + l_1$ l_2 l_3	l_1 l_2 $\frac{1}{2} + l_3$
$2\,\beta$	l_1 $-\frac{1}{2} + l_2$ $-\frac{1}{2} + l_3$	$\frac{1}{2} + l_1$ $-\frac{1}{2} + l_2$ l_3	l_1 l_2 $-\frac{1}{2} + l_3$	$\frac{1}{2} + l_1$ l_2 l_3
$3\,\beta$	$-\frac{1}{2} + l_1$ l_2 l_3	l_1 l_2 $\frac{1}{2} + l_3$	$-\frac{1}{2} + l_1$ $\frac{1}{2} + l_2$ l_3	l_1 $\frac{1}{2} + l_2$ $\frac{1}{2} + l_3$
$4\,\beta$	l_1 l_2 $-\frac{1}{2} + l_3$	$\frac{1}{2} + l_1$ l_2 l_3	l_1 $\frac{1}{2} + l_2$ $-\frac{1}{2} + l_3$	$\frac{1}{2} + l_1$ $\frac{1}{2} + l_2$ l_3

Tabelle IV.

$$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varepsilon k_\varepsilon} = \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{k'_\varepsilon k'_\varepsilon}$$

$$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varepsilon k_\alpha} = \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{k'_\varepsilon k'_\alpha}$$

$$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varepsilon k_\beta} = \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{k'_\varepsilon k'_\beta}$$

$$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varepsilon k'_\varepsilon} = \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{k_\varepsilon k'_\varepsilon}$$

$$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varepsilon k'_\alpha} = \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{k_\varepsilon k'_\alpha}$$

$$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varepsilon k'_\beta} = \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{k_\varepsilon k'_\beta}$$

$$\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varepsilon k'_\alpha} : \varphi^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}_{k_\varepsilon k'_\varepsilon} = (N - 2) : -N.$$

Tabelle V.

Potentiale				Komp. d. Radiusvektors		
$\varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}$	$=\varphi_{2\varepsilon 2\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}$	$=\varphi_{3\varepsilon 3\varepsilon}^{l_1 l_2 l_2}$	$=\varphi_{4\varepsilon 4\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}$	$\mp l_1$	$\mp l_2$	$\mp l_3$
$\varphi_{1\varepsilon 2\varepsilon}^{(l_1+1) l_2 (l_3+1)}$	$=\varphi_{2\varepsilon 1\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}$	$=\varphi_{3\varepsilon 4\varepsilon}^{(l_1+1) l_2 (l_3+1)}$	$=\varphi_{4\varepsilon 3\varepsilon}^{l_1 l_2 l_2}$	$\mp(\frac{1}{2}+l_1)$	$\mp l_2$	$\mp(\frac{1}{2}+l_3)$
$\varphi_{1\varepsilon 3\varepsilon}^{l_1 (l_2+1) l_3}$	$=\varphi_{3\varepsilon 1\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}$	$=\varphi_{2\varepsilon 4\varepsilon}^{l_1 (l_2+1) l_3}$	$=\varphi_{4\varepsilon 2\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}$	$\mp l_1$	$\mp(\frac{1}{2}+l_2)$	$\mp l_3$
$\varphi_{1\varepsilon 4\varepsilon}^{(l_1+1)(l_2+1)(l_3+1)}$	$=\varphi_{4\varepsilon 1\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}$	$=\varphi_{2\varepsilon 3\varepsilon}^{l_1 (l_2+1) l_3}$	$=\varphi_{3\varepsilon 2\varepsilon}^{(l_1+1) l_2 (l_3+1)}$	$\mp(\frac{1}{2}+l_1)$	$\mp(\frac{1}{2}+l_2)$	$\mp(\frac{1}{2}+l_3)$

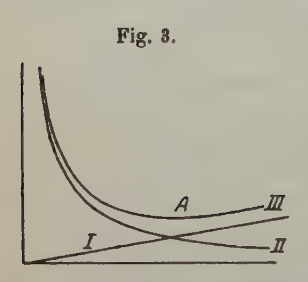
Außerdem gelten die Beziehungen, die dadurch entstehen, daß man das ε des zweiten Index durch ein α ersetzt.

Potentiale				Komp. d. Radiusvektors		
$\varphi_{1\varepsilon 1\beta}^{(l_1+1)(l_2+1) l_3}$	$=\varphi_{2\varepsilon 2\beta}^{l_1 (l_2+1) l_3}$	$=\varphi_{3\varepsilon 3\beta}^{(l_1+1) l_2 l_3}$	$=\varphi_{4\varepsilon 4\beta}^{l_1 l_2 l_3}$	$\mp(\frac{1}{2}+l_1)$	$\mp(\frac{1}{2}+l_2)$	$\mp l_3$
$\varphi_{1\varepsilon 2\beta}^{l_1 (l_2+1)(l_3+1)}$	$=\varphi_{2\varepsilon 1\beta}^{l_1 (l_2+1) l_3}$	$=\varphi_{3\varepsilon 4\beta}^{l_1 l_2 (l_3+1)}$	$=\varphi_{4\varepsilon 3\beta}^{l_1 l_2 l_3}$	$\mp l_1$	$\mp(\frac{1}{2}+l_2)$	$\mp(\frac{1}{2}+l_3)$
$\varphi_{1\varepsilon 3\beta}^{(l_1+1) l_2 l_3}$	$=\varphi_{3\varepsilon 1\beta}^{(l_1+1) l_2 l_3}$	$=\varphi_{2\varepsilon 4\beta}^{l_1 l_2 l_3}$	$=\varphi_{4\varepsilon 2\beta}^{l_1 l_2 l_3}$	$\mp(\frac{1}{2}+l_1)$	$\mp l_2$	$\mp l_3$
$\varphi_{1\varepsilon 4\beta}^{l_1 l_2 (l_3+1)}$	$=\varphi_{4\varepsilon 1\beta}^{l_1 l_2 l_3}$	$=\varphi_{2\varepsilon 3\beta}^{l_1 l_2 l_3}$	$=\varphi_{3\varepsilon 2\beta}^{l_1 l_2 (l_3+1)}$	$\mp l_1$	$\mp l_2$	$\mp(\frac{1}{2}+l_3)$

4. Aufstellung der Potentialfunktion.

Für den Verlauf der Potentialfunktion innerhalb eines Kristalles liegt ein theoretisch völlig befriedigender Ansatz bisher nicht vor. Das Einfachste wäre es, ein Coulombsches Potential anzunehmen. Jedoch genügt dieses den Anforderungen deshalb nicht, weil es kein Minimum besitzt und daher niemals eine Gleichgewichtslage für zwei Punkte liefern könnte, die in geringer Entfernung voneinander unter dem Einfluß gegenseitiger Kräfte stehen. Fügt man aber dem Coulombschen Potential ein oder mehrere Zusatzpotentiale hinzu, so läßt sich ein Minimum erzeugen. Gibt in Fig. 3 die Kurve II den Verlauf des Coulombschen Potentiales wieder, so erreicht man z. B. durch Überlagerung eines Potentiales, wie es durch die Gerade I dargestellt ist, an A ein Minimum. Das zusammengesetzte Potential würde den Verlauf der Kurve III zeigen.

Fig. 3.



Der folgenden Rechnung wird nun entsprechend dieser Überlegung eine Potentialfunktion zugrunde gelegt, die die Form: $-1/r - a \cdot r$ besitzt, wo a eine Konstante bedeutet. Außer der ersten sind die Ableitungen dieser Funktion identisch mit denen der Coulombschen Potentialfunktion.

5. Entwicklung und Summation der Gitterpotentiale.

Φ bedeutet die potentielle Energie des gesamten Kristallgitters. Es kann eine Entwicklung von Φ nach den Verrückungen $\mathfrak{u}_k^l$ der resonanzfähigen Elektronen vorgenommen werden:

(1) $$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \cdots \qquad \text{(Enc. Gl. 18).}$$

Hierin ist:

$$\Phi_0 = \text{konst.} \quad \Phi_1 = \tfrac{1}{2} \sum_{kk'} \mathop{\mathrm{S}}_{ll'} \sum_{x} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_x \mathfrak{u}_{kk'_x}^{ll'}$$

(2) $$\Phi_2 = \tfrac{1}{4} \sum_{kk'} \mathop{\mathrm{S}}_{ll'} \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} \cdot \mathfrak{u}_{kk'_x}^{ll'} \cdot \mathfrak{u}_{kk'_y}^{ll'} \qquad \text{(Enc. Gl. 18).}$$

Φ_0 ist ohne physikalische Bedeutung, Φ_1 muß Null sein, damit für $\mathfrak{u}_k^l = 0$ Gleichgewicht herrscht. Φ_2 ist demnach das erste in Betracht kommende Glied. Glieder höherer Ordnung bleiben unberücksichtigt. Es gehen somit in die Rechnung nur die zweiten Ableitungen der Gitterpotentiale ein. Für diese wird zur besseren Übersicht und zur Abkürzung ein besonderes Summenzeichen eingeführt. Es soll sein[1]):

(3) $$\begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} = \mathop{\mathrm{S}}_{l} (\varphi_{kk'}^{l})_{xy} \qquad \text{(Enc. Gl. 105).}$$

Das Klammersymbol bedeutet mithin nichts anderes, als die Summe der zweiten Ableitungen der Potentiale, die von sämtlichen Gitterpunkten k, also dem einfachen Translationsgitter k, auf den Punkt k' ausgeübt werden.

Nun ist es aber nicht ohne weiteres möglich, elektrische Kräfte bzw. deren Potentiale über alle Zellen eines unendlichen Gitters zu summieren, weil hierbei unendliche divergierende Reihen auftreten würden. Eine Summation könnte nur geschehen, so lange man sich auf die Betrachtung ganzer Zellen, in denen ja die Summe sämtlicher Ladungen gleich Null ist, beschränkte. Hier handelt es sich aber um die Berechnung der elektrischen Kräfte einfacher Gitter auf einzelne Punkte. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, muß man sich den ganzen Kristall mit einer stetig verteilten Raumladung erfüllt denken, die die Ladungen der einfachen jeweils in Betracht gezogenen Gitter im Mittel gerade ausgleicht. Eine Beeinträchtigung des Endresultates erfolgt dadurch nicht, da ja bei der Summation über die einfachen Gitter die angenommenen Raum-

---

1) Bei Born hat diese Größe die Bezeichnung $\begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix}$, wo der obere Index die Unabhängigkeit von τ zum Ausdruck bringt; da für die Berechnung der Doppelbrechung nur solche Glieder berücksichtigt zu werden brauchen, konnte die Gleichung in obiger Form geschrieben werden.

ladungen infolge ihrer verschiedenen Vorzeichen wieder herausfallen müssen. Für die potentielle Energie $\Phi_{kk'} = \underset{l}{\mathrm{S}}\, \Phi^l_{kk'}$ des Gitters k auf das Teilchen k' gilt also:

$$(4) \qquad \text{div. grad. } \Phi_{kk'} = \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} k\,k' \\ y\,y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} k\,k' \\ z\,z \end{bmatrix} = \frac{4\pi e_k \cdot e_{k'}}{\Delta}$$

wenn man mit e_k bzw. $e_{k'}$ die Ladungen der Gitterpartikeln k und k' bezeichnet.

In den Klammersymbolen von dem Typus $\begin{bmatrix} k\,k \\ x\,y \end{bmatrix} = \underset{l}{\mathrm{S}}\,(\varphi^l_{kk})_{xy}$ tritt für $l = 0$ die zweite Ableitung des Potentiales eines Punktes auf sich selbst auf. Dieses Potential ist unbestimmt und kann daher willkürlich definiert werden. Für den Fall der Elektronenschwerpunkte geschieht dies durch die Forderung:

$$(5) \qquad \sum_{k'} \begin{bmatrix} k_\varepsilon\,k'_\varepsilon \\ x\,y \end{bmatrix} = 0.$$

Daß diese Definition, ohne Einfluß auf das Resultat zu haben, völlig willkürlich geschehen kann, sieht man auch aus Gleichung (2). Für den Fall nämlich, daß $k = k'$ und $l = l'$ ist, hat das Produkt $\mathfrak{u}^{ll}_{kk_x} \cdot \mathfrak{u}^{ll}_{kk_y}$ den Wert Null, und es ist gleichgültig, welche Größe man für $(\varphi^{ll}_{kk})_{xy}$ einsetzt.

In dem Fall des Potentials eines Elektronenschwerpunktes auf das dazu gehörige Anion, die ja beide dieselbe geometrische Lage haben, wird bei der Summation das betreffende Glied ausgelassen und durch den Ansatz einer quasielastischen Kraft ersetzt. Die Summen, bei denen derartige Glieder ausfallen, sind durch einen Akzent gekennzeichnet. Die Tabelle VI enthält eine Übersicht über Beziehungen zwischen den zweiten Ableitungen der Potentiale, die sich aus Tabelle IV ergeben.

Die Klammerausdrücke lassen sich zerlegen in einen rein geometrischen, dimensionslosen Anteil und in einen solchen, der alle übrigen Größen enthält. Bezeichnet man den geometrischen Teil mit großen lateinischen Buchstaben, so folgt unter Berücksichtigung von Tabelle I aus Tabelle V die Tabelle VII.

Aus (4) ersieht man die Gültigkeit der Beziehungen:

$$(6) \qquad \left\{ \begin{aligned} A_{xx} + A_{yy} + A_{zz} &= 1 \\ B_{xx} + B_{yy} + B_{zz} &= 1 \\ C_{xx} + C_{yy} + C_{zz} &= 1 \\ D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} &= 1 \end{aligned} \right.$$

Tabelle VI.

$$\frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{2\varepsilon 2\varepsilon}^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{3\varepsilon 3\varepsilon}^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{4\varepsilon 4\varepsilon}^{\mp l_1 \mp l_2 \mp l_3}}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1+l_2+l_3}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1-l_2+l_3}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1-l_2-l_3}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1-l_2-l_3}}{\partial x^2}$$
$$= \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1+l_2-l_3}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1-l_2+l_3}}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1+l_2-l_3}}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1+l_2+l_3}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1-l_2+l_3}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1-l_2-l_3}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1-l_2-l_3}}{\partial y^2}$$
$$= \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1+l_2-l_3}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1-l_2+l_3}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1+l_2-l_3}}{\partial y^2}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1+l_2+l_3}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1-l_2+l_3}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1-l_2-l_3}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1-l_2-l_3}}{\partial z^2}$$
$$= \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1+l_2-l_3}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1-l_2+l_3}}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1+l_2-l_3}}{\partial z^2}.$$

Dasselbe gilt auch für die zweiten Ableitungen nach x, y und z der Potentiale:

$$\varphi_{1\varepsilon 2\varepsilon},\quad \varphi_{1\varepsilon 3\varepsilon},\quad \varphi_{1\varepsilon 4\varepsilon},\quad \varphi_{1\varepsilon 1\alpha},\quad \varphi_{1\varepsilon 2\alpha},\quad \varphi_{1\varepsilon 3\alpha},\quad \varphi_{1\varepsilon 4\alpha},$$
$$\varphi_{1\varepsilon 1\beta},\quad \varphi_{1\varepsilon 2\beta},\quad \varphi_{1\varepsilon 3\beta},\quad \varphi_{1\varepsilon 4\beta}.$$

Aber:

$$\frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1-l_2+l_3}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1+l_2-l_3}}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1-l_2-l_3}}{\partial x \partial y} = \frac{-\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1-l_2+l_3}}{\partial x \partial y}$$
$$= \frac{-\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1+l_2+l_3}}{\partial x \partial y} = \frac{-\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1+l_2-l_3}}{\partial x \partial y} = \frac{-\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1-l_2-l_3}}{\partial x \partial y}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1+l_2-l_3}}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1-l_2+l_3}}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1-l_2-l_3}}{\partial x \partial z} = \frac{-\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1+l_2-l_3}}{\partial x \partial z}$$
$$= \frac{-\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1+l_2+l_3}}{\partial x \partial z} = \frac{-\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1-l_2-l_3}}{\partial x \partial z} = \frac{-\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1-l_2+l_3}}{\partial x \partial z}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{l_1 l_2 l_3}}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1-l_2-l_3}}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1+l_2+l_3}}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1-l_2-l_3}}{\partial y \partial z} = \frac{-\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1+l_2-l_3}}{\partial y \partial z}$$
$$= \frac{-\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{+l_1-l_2+l_3}}{\partial y \partial z} = \frac{-\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1+l_2-l_3}}{\partial y \partial z} = \frac{-\partial^2 \varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon}^{-l_1-l_2+l_3}}{\partial y \partial z}.$$

Eine entsprechende Aufstellung erhält man für die zweiten Ableitungen nach xy, xz und yz von den übrigen vorstehend aufgeführten Potentialen.

Tabelle VII.

$$\begin{bmatrix}1\varepsilon & 1\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\varepsilon & 2\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3\varepsilon & 3\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4\varepsilon & 4\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2\cdot N^2}{\Delta}A^{\varepsilon}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix}1\varepsilon & 1\varepsilon\\ y & y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\varepsilon & 2\varepsilon\\ y & y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3\varepsilon & 3\varepsilon\\ y & y\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4\varepsilon & 4\varepsilon\\ y & y\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2\cdot N^2}{\Delta}A^{\varepsilon}_{yy}$$

$$\begin{bmatrix}1\varepsilon & 1\varepsilon\\ z & z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\varepsilon & 2\varepsilon\\ z & z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3\varepsilon & 3\varepsilon\\ z & z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4\varepsilon & 4\varepsilon\\ z & z\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2\cdot N^2}{\Delta}A^{\varepsilon}_{zz}$$

$$\begin{bmatrix}1\varepsilon & 2\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\varepsilon & 1\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3\varepsilon & 4\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4\varepsilon & 3\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2\cdot N^2}{\Delta}B^{\varepsilon}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix}1\varepsilon & 3\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3\varepsilon & 1\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\varepsilon & 4\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4\varepsilon & 2\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2\cdot N^2}{\Delta}C^{\varepsilon}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix}1\varepsilon & 4\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4\varepsilon & 1\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\varepsilon & 3\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3\varepsilon & 2\varepsilon\\ x & x\end{bmatrix}=\frac{4\pi e^2\cdot N^2}{\Delta}D^{\varepsilon}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix}1\varepsilon & 1\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\varepsilon & 2\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3\varepsilon & 3\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4\varepsilon & 4\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2}{\Delta}\cdot N\cdot(N-2)\cdot A^{\alpha}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix}1\varepsilon & 2\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\varepsilon & 1\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3\varepsilon & 4\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4\varepsilon & 3\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2}{\Delta}\cdot N\cdot(N-2)\cdot B^{\alpha}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix}1\varepsilon & 3\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3\varepsilon & 1\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\varepsilon & 4\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4\varepsilon & 2\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2}{\Delta}\cdot N\cdot(N-2)\cdot C^{\alpha}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix}1\varepsilon & 4\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4\varepsilon & 1\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\varepsilon & 3\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3\varepsilon & 2\alpha\\ x & x\end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2}{\Delta}\cdot N\cdot(N-2)\cdot D^{\alpha}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix}1\varepsilon & 1\beta\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\varepsilon & 2\beta\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3\varepsilon & 3\beta\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4\varepsilon & 4\beta\\ x & x\end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2}{\Delta}\cdot 2N\cdot A^{\beta}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix}1\varepsilon & 2\beta\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\varepsilon & 1\beta\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3\varepsilon & 4\beta\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4\varepsilon & 3\beta\\ x & x\end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2}{\Delta}\cdot 2N\cdot B^{\beta}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix}1\varepsilon & 3\beta\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3\varepsilon & 1\beta\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\varepsilon & 4\beta\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4\varepsilon & 2\beta\\ x & x\end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2}{\Delta}\cdot 2N\cdot C^{\beta}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix}1\varepsilon & 4\beta\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}4\varepsilon & 1\beta\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}2\varepsilon & 3\beta\\ x & x\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}3\varepsilon & 2\beta\\ x & x\end{bmatrix}=-\frac{4\pi e^2}{\Delta}\cdot 2N\cdot D^{\beta}_{xx}$$

Die Summe der gemischten Ableitungen ist Null (vgl. Tabelle VI). Zusammenfassend kann also geschrieben werden:

$$\begin{bmatrix}k & k'\\ x & y\end{bmatrix}\neq 0 \text{ für } x=y,\quad \begin{bmatrix}k & k'\\ x & y\end{bmatrix}=0 \text{ für } x\neq y.$$

6. Aufstellung der Bewegungsgleichung.

Es ist:

$$(7)\quad \Phi_2 = \tfrac{1}{4}\sum_{kk'} \mathop{\mathrm{S}}_{ll'} \sum_{xy} \left(\varphi_{kk'}^{l-l'}\right)_{xy} \left(\mathfrak{u}_{k_x}^{l} - \mathfrak{u}_{k'_x}^{l'}\right)\left(\mathfrak{u}_{k_y}^{l} - \mathfrak{u}_{k'_y}^{l'}\right) \quad \text{(Enc. Gl. 18')}.$$

Diese Gleichung ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß sämtliche Partikeln des Gitters merklich beweglich sind. Nun ist aber im vorhergehenden angenommen worden, daß die Anionen und Kationen festliegen, und nur die Elektronenschwerpunkte schwingungsfähige Gebilde sind, oder mit andern Worten, daß $\mathfrak{u}_k^l\,(\mathfrak{u}_{k'}^{l'}) = 0$ wenn $k\,(k')$ gleich k_α oder k_β ist. Die Summe umfaßt daher lediglich solche Glieder, bei denen entweder k bzw. k' einzeln oder k und k' gleichzeitig den Index ε tragen. Es möge k nur die Werte k_ε durchlaufen, während k' jedes Teilchen der Zelle bedeuten kann. Dann müssen die Summenglieder, die k'_α und k'_β enthalten, doppelt gezählt werden, weil sie sowohl in der Form $k_\varepsilon\, k'_\alpha$ als auch in der Form $k_\alpha\, k'_\varepsilon$ vorkommen.

Die Summe (7) läßt sich in zwei Teile zerlegen. Im ersten setze man $k' = k'_\varepsilon$, im zweiten $k' = k'_{\alpha,\beta}$. Für die erste Teilsumme multipliziere man die Klammern aus. Sie ergeben:

$$\mathfrak{u}_{k_x}^{l}\cdot\mathfrak{u}_{k_y}^{l} + \mathfrak{u}_{k'_x}^{l'}\cdot\mathfrak{u}_{k'_y}^{l'} - \mathfrak{u}_{k_x}^{l}\cdot\mathfrak{u}_{k'_y}^{l'} - \mathfrak{u}_{k'_x}^{l'}\cdot\mathfrak{u}_{k_y}^{l} = 2\left(\mathfrak{u}_{k_x}^{l}\cdot\mathfrak{u}_{k_y}^{l} - \mathfrak{u}_{k_x}^{l}\cdot\mathfrak{u}_{k'_y}^{l'}\right),$$

da
$$\sum \mathfrak{u}_{k_x}^{l}\cdot\mathfrak{u}_{k_y}^{l} = \sum \mathfrak{u}_{k'_x}^{l'}\cdot\mathfrak{u}_{k'_y}^{l'}$$
und
$$\sum \mathfrak{u}_{k_x}^{l}\cdot\mathfrak{u}_{k'_y}^{l'} = \sum \mathfrak{u}_{k'_x}^{l'}\cdot\mathfrak{u}_{k_y}^{l} \text{ ist.}$$

In der zweiten Teilsumme ist $\mathfrak{u}_{k'_{\alpha,\beta}}^{l'} = 0$, so daß von dem Klammerausdruck nur $\mathfrak{u}_{k_x}^{l}\cdot\mathfrak{u}_{k_y}^{l}$ übrig bleibt.

Das Potential nimmt dann die Form an:

$$\Phi_2 = \tfrac{1}{2}\sum_{k_\varepsilon k'_\varepsilon} \mathop{\mathrm{S}}_{ll'} \sum_{xy} \left(\varphi_{kk'}^{l-l'}\right)_{xy}\left(\mathfrak{u}_{k_x}^{l}\cdot\mathfrak{u}_{k_y}^{l} - \mathfrak{u}_{k_x}^{l}\cdot\mathfrak{u}_{k'_y}^{l'}\right)$$
$$+ \tfrac{1}{2}\sum_{k_\varepsilon k'_{\alpha,\beta}} \mathop{\mathrm{S}}_{ll'} \sum_{xy} \left(\varphi_{kk'}^{l-l'}\right)_{xy}\cdot\mathfrak{u}_{k_x}^{l}\cdot\mathfrak{u}_{k_y}^{l}.$$

In dem ersten Gliede der ersten Teilsumme und in der zweiten Teilsumme wird eine Bewegung nur von den Teilchen k ausgeführt. Das Potential $\left(\varphi_{kk'}^{l-l'}\right)_{xy}$ ist über l und l', die beide unabhängig voneinander sämtliche Gitterzellen durchlaufen, zu summieren. Eine über l' ausgeführte Summation stellt die Einwirkung des festen Gitters k' auf den Punkt $\mathfrak{r}_k^l$ dar. Wählt man jetzt an Stelle des Punktes $\mathfrak{r}_k^l$ den Punkt $\mathfrak{r}_k^{l_1}$ zum Aufpunkt, so sieht man, daß das Potential des Gitters k' auf diesen neuen Aufpunkt wegen der Symmetrie und der als unendlich angenommenen Ausdehnung des Kristalls dasselbe ist, wie das auf den Punkt $\mathfrak{r}_k^l$ aus-

geübte. Dies bedeutet aber, daß die $\mathfrak{u}_k^l$ nach der Summation mit Gliedern multipliziert auftreten, die in bezug auf l konstant sind. Man kann daher den Potentialausdruck aus der Summe $\underset{l}{\mathrm{S}}$ ausklammern und erhält für den ersten Summanden:

$$\frac{1}{2}\sum_{k_\varepsilon k'_\varepsilon} \underset{l'}{\mathrm{S}} \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} \underset{l}{\mathrm{S}} \mathfrak{u}_{k_x}^l \cdot \mathfrak{u}_{k_y}^l.$$

Entsprechend gestaltet sich der letzte Summand.

Jetzt ist aber die Summation über l' ausführbar:

$$(8) \qquad \Phi_2 = \frac{1}{2}\sum_{k_\varepsilon k'_\varepsilon}\sum_{xy}\begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} \underset{l}{\mathrm{S}} \mathfrak{u}_{k_x}^l \cdot \mathfrak{u}_{k_y}^l - \frac{1}{2}\sum_{k_\varepsilon k'_\varepsilon} \underset{ll'}{\mathrm{S}} \sum_{xy} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} \cdot \mathfrak{u}_{k_x}^l \cdot \mathfrak{u}_{k'_y}^{l'}$$
$$+ \frac{1}{2}\sum_{k_\varepsilon k'_{\alpha,\beta}}\sum_{xy}\begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} \underset{l}{\mathrm{S}} \mathfrak{u}_{k_x}^l \cdot \mathfrak{u}_{k_y}^l.$$

Hier ist das erste Glied Null (vgl. (5)).

Das zweite Glied enthält die Kräfte, die auftreten, wenn sich die Elektronengitter gegeneinander verschieben, während das dritte die elektrostatischen Einwirkungen der festliegenden Anionen- und Kationengitter auf die schwingenden Elektronensysteme darstellt. Bei der Summation des letzten Gliedes sind jedoch die Potentiale auszulassen, die den Kräften der Anionen auf die zugehörigen Elektronenschwerpunkte entsprechen würden. Als Ersatz dafür wird, wie schon angedeutet, eine quasielastische Bindung der Elektronenschwerpunkte an die entsprechenden Anionen angenommen.

Nunmehr wird ein Teilchen $\mathfrak{r}_{k_\varepsilon}^l$ betrachtet und für dieses die Bewegungsgleichung angesetzt. Die Kraft, die bei einer Verrückung in der x-Richtung auf das Teilchen ausgeübt wird, ist:

$$(9) \qquad \mathfrak{K}_{k_{\varepsilon_x}}^l = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathfrak{u}_{k_x}^l} - N \cdot m\, \omega_{J_x}^2 \cdot \mathfrak{u}_{k_x}^l,$$

worin das zweite Glied die quasielastische Kraft bedeutet. Durch Einsetzen des Wertes für Φ ergibt sich:

$$(9') \qquad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{K}_{k_{\varepsilon_x}}^l &= -N \cdot m \cdot \omega_{J_x}^2 \cdot \mathfrak{u}_{k_x}^l \\ &+ \sum_{'k_\varepsilon} \underset{l'}{\mathrm{S}} \sum_{y} (\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy} \cdot \mathfrak{u}_{k'_y}^{l'} - \sum_{y} \mathfrak{u}_{k_y}^l \cdot \sum_{k'_{\alpha,\beta}} \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\;\;y \end{bmatrix}. \end{aligned} \right.$$

Es wird angenommen, daß der Schwingungszustand des Kristalles durch eine ebene Welle gegeben ist. Der Ansatz hierfür lautet:

$$\mathfrak{u}_k^l = \mathfrak{U}_k \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t + i\tau (\mathfrak{s}\mathfrak{r}_k^l)}$$
$$\tau = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Entwickelt man $\mathfrak{u}_k^l$ nach τ:

$$\mathfrak{u}_k^l = \mathfrak{U} \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} \left(1 + i\tau (\mathfrak{s}\, \mathfrak{r}_k^l) - \tfrac{1}{2} \tau^2 (\mathfrak{s}\, \mathfrak{r}_k^l)^2 \cdots \right)$$

und berücksichtigt nur die von τ unabhängigen Glieder, so kann die Summation über l' ausgeführt werden. Da $\ddot{\mathfrak{u}}_k^l = -\omega^2 \cdot \mathfrak{u}_k^l$ ist, erhält man für die Bewegungsgleichung:

$$(10)\quad N \cdot m \cdot \mathfrak{U}_{k_x} (\omega^2 - \omega_{J_x}^2) + \sum_{k'_\varepsilon} \sum_y \begin{bmatrix} k_\varepsilon & k'_\varepsilon \\ x & y \end{bmatrix} \mathfrak{U}_{k'_y} - \sum_y \mathfrak{U}_{k_y} \sum_{k'_{\alpha,\beta}} \begin{bmatrix} k_\varepsilon & k'_{\alpha,\beta} \\ x & y \end{bmatrix} = 0.$$

Diese Gleichung gilt für jeden der vier Elektronenschwerpunkte der Basis. Es gibt also im ganzen entsprechend den drei Koordinatenrichtungen zwölf derartige Gleichungen. Im Falle $k = 1$ und $k = 2$ ist nachstehend für die x-Richtung die Gleichung ausführlich geschrieben:

$$(11)\left\{\begin{aligned}
&Nm \cdot \mathfrak{U}_{1x} (\omega^2 - \omega_{J_x}^2) \\
&+ \mathfrak{U}_{1x} \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{1y} \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & y \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{1z} \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & z \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{2x} \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{2y} \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & y \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{2z} \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & z \end{bmatrix} \\
&+ \mathfrak{U}_{3x} \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{3y} \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & y \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{3z} \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & z \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{4x} \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{4y} \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & y \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{4z} \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & z \end{bmatrix} \\
&- \mathfrak{U}_{1x} \left\{ \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\alpha \\ x & x \end{bmatrix}' + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 2\alpha \\ x & x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 3\alpha \\ x & x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 4\alpha \\ x & x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\beta \\ x & x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 2\beta \\ x & x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 3\beta \\ x & x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 4\beta \\ x & x \end{bmatrix} \right\} \\
&- \mathfrak{U}_{1y} \left\{ \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\alpha \\ x & y \end{bmatrix}' + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 2\alpha \\ x & y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 3\alpha \\ x & y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 4\alpha \\ x & y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\beta \\ x & y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 2\beta \\ x & y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 3\beta \\ x & y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 4\beta \\ x & y \end{bmatrix} \right\} \\
&- \mathfrak{U}_{1z} \left\{ \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\alpha \\ x & z \end{bmatrix}' + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 2\alpha \\ x & z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 3\alpha \\ x & z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 4\alpha \\ x & z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 1\beta \\ x & z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 2\beta \\ x & z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 3\beta \\ x & z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon & 4\beta \\ x & z \end{bmatrix} \right\}
\end{aligned}\right.$$

$$(12)\left\{\begin{aligned}
&Nm\, \mathfrak{U}_{2x} (\omega^2 - \omega_{J_x}^2) \\
&+ \mathfrak{U}_{1x} \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{1y} \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & y \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{1z} \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 1\varepsilon \\ x & z \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{2x} \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{2y} \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & y \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{2z} \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\varepsilon \\ x & z \end{bmatrix} \\
&+ \mathfrak{U}_{3x} \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{3y} \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & y \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{3z} \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 3\varepsilon \\ x & z \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{4x} \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & x \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{4y} \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & y \end{bmatrix} + \mathfrak{U}_{4z} \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 4\varepsilon \\ x & z \end{bmatrix} \\
&- \mathfrak{U}_{2x} \left\{ \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 1\alpha \\ x & x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\alpha \\ x & x \end{bmatrix}' + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 3\alpha \\ x & x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 4\alpha \\ x & x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 1\beta \\ x & x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\beta \\ x & x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 3\beta \\ x & x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 4\beta \\ x & x \end{bmatrix} \right\} \\
&- \mathfrak{U}_{2y} \left\{ \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 1\alpha \\ x & y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\alpha \\ x & y \end{bmatrix}' + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 3\alpha \\ x & y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 4\alpha \\ x & y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 1\beta \\ x & y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\beta \\ x & y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 3\beta \\ x & y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 4\beta \\ x & y \end{bmatrix} \right\} \\
&- \mathfrak{U}_{2z} \left\{ \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 1\alpha \\ x & z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\alpha \\ x & z \end{bmatrix}' + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 3\alpha \\ x & z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 4\alpha \\ x & z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 1\beta \\ x & z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 2\beta \\ x & z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 3\beta \\ x & z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\varepsilon & 4\beta \\ x & z \end{bmatrix} \right\}
\end{aligned}\right.$$

Hierin bedeutet jede eckige Klammer eine unendliche Reihe. Mit Hilfe der Relationen in Tabelle VII erkennt man, daß der Wert des Koeffizienten von $-\mathfrak{U}_{1x}$ in (11) gleich dem Wert desjenigen von $-\mathfrak{U}_{2x}$ in (12) ist. Zur Abkürzung wird gesetzt:

VIII.	$\mathfrak{U}_{1x}$	$\mathfrak{U}_{1y}$	$\mathfrak{U}_{1z}$	$\mathfrak{U}_{2x}$	$\mathfrak{U}_{2y}$	$\mathfrak{U}_{2z}$
1	$W+A^{\varepsilon}_{xx}-(a\cdot H_{xx}+b\cdot\mathfrak{J}_{xx})$	0	0	B^{ε}_{xx}	0	0
2	0	$W+A^{\varepsilon}_{yy}-(a\cdot H_{yy}+b\cdot\mathfrak{J}_{yy})$	0	0	B^{ε}_{yy}	0
3	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{zz}-(a\cdot H_{zz}+b\cdot\mathfrak{J}_{zz})$	0	0	B^{ε}_{zz}
4	B^{ε}_{xx}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{xx}-(a\cdot H_{xx}+b\cdot\mathfrak{J}_{xx})$	0	0
5	0	B^{ε}_{yy}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{yy}-(a\cdot H_{yy}+b\cdot\mathfrak{J}_{yy})$	0
6	0	0	B^{ε}_{zz}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{zz}-(a\cdot H_{zz}+b\cdot\mathfrak{J}_{zz})$
7	C^{ε}_{xx}	0	0	D^{ε}_{xx}	0	0
8	0	C^{ε}_{yy}	0	0	D^{ε}_{yy}	0
9	0	0	C^{ε}_{zz}	0	0	D^{ε}_{zz}
10	D^{ε}_{xx}	0	0	C^{ε}_{xx}	0	0
11	0	D_{yy}	0	0	C^{ε}_{yy}	0
12	0	0	D^{ε}_{zz}	0	0	C^{ε}_{zz}

IX.	$\mathfrak{U}_{1x}+\mathfrak{U}_{3x}$	$\mathfrak{U}_{2x}+\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}+\mathfrak{U}_{3y}$	$\mathfrak{U}_{2y}+\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}+\mathfrak{U}_{3z}$	$\mathfrak{U}_{2z}+\mathfrak{U}_{4z}$
1+7	$\bar{A}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}$	$B^{\varepsilon}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx}$	0	0	0	0
4+10	$B^{\varepsilon}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx}$	$\bar{A}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}$	0	0	0	0
2+8	0	0	$\bar{A}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}$	$B^{\varepsilon}_{yy}+D^{\varepsilon}_{yy}$	0	0
5+11	0	0	$B^{\varepsilon}_{yy}+D_{yy}$	$\bar{A}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}$	0	0
3+9	0	0	0	0	$\bar{A}_{zz}+C^{\varepsilon}_{zz}$	$B^{\varepsilon}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}$
6+12	0	0	0	0	$B^{\varepsilon}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}$	$\bar{A}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}$
1−7	0	0	0	0	0	0
4−10	0	0	0	0	0	0
2−8	0	0	0	0	0	0
5−11	0	0	0	0	0	0
3−9	0	0	0	0	0	0
6−12	0	0	0	0	0	0

X.	$\mathfrak{U}_{1x}+\mathfrak{U}_{2x}+\mathfrak{U}_{3x}+\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}\mathfrak{U}_{2y}+\mathfrak{U}_{3y}+\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}+\mathfrak{U}_{2z}+\mathfrak{U}_{3z}+\mathfrak{U}_{4z}$	$\mathfrak{U}_{1x}-\mathfrak{U}_{3x}+\mathfrak{U}_{2x}-\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}-\mathfrak{U}_{3y}+\mathfrak{U}_{2y}-\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}-\mathfrak{U}_{3z}+\mathfrak{U}_{2z}-\mathfrak{U}_{4z}$
1+7+4+10	$\bar{A}_{xx}+B^{\varepsilon}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx}$	0	0	0	0	0
2+8+5+11	0	$\bar{A}_{yy}+B^{3}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}+D^{\varepsilon}_{yy}$	0	0	0	0
3+9+6+12	0	0	$\bar{A}_{zz}+B^{\varepsilon}_{zz}+C_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}$	0	0	0
1−7+4−10	0	0	0	$\bar{A}_{xx}+B^{\varepsilon}_{xx}-C^{\varepsilon}_{xx}-D^{\varepsilon}_{xx}$	0	0
2−8+5−11	0	0	0	0	$\bar{A}_{yy}+B^{\varepsilon}_{yy}-C^{\varepsilon}_{yy}-D^{\varepsilon}_{yy}$	0
3−9+6−12	0	0	0	0	0	$\bar{A}_{zz}+B^{\varepsilon}_{zz}-C^{\varepsilon}_{zz}-D^{\varepsilon}_{zz}$
1+7−4−10	0	0	0	0	0	0
2+8−5−11	0	0	0	0	0	0
3+9−6−12	0	0	0	0	0	0
1−7−4+10	0	0	0	0	0	0
2−8−5+11	0	0	0	0	0	0
3−9−6+12	0	0	0	0	0	0

$\mathfrak{U}_{3x}$	$\mathfrak{U}_{3y}$	$\mathfrak{U}_{3z}$	$\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{4z}$
C^{ε}_{xx}	0	0	D^{ε}_{xx}	0	0
0	C^{ε}_{yy}	0	0	D^{ε}_{yy}	0
0	0	C^{ε}_{zz}	0	0	D^{ε}_{zz}
D^{ε}_{xx}	0	0	C^{ε}_{xx}	0	0
0	D^{ε}_{yy}	0	0	C^{ε}_{yy}	0
0	0	D^{ε}_{zz}	0	0	C^{ε}_{zz}
$+A^{\varepsilon}_{xx}-(a\cdot H_{xx}+b\cdot\mathfrak{J}_{xx})$	0	0	B^{ε}_{xx}	0	0
0	$W+A^{\varepsilon}_{yy}-(a\cdot H_{yy}+b\cdot\mathfrak{J}_{yy})$	0	0	B^{ε}_{yy}	0
0	0	$W+A^{\varepsilon}_{zz}-(a\cdot H_{zz}+b\cdot\mathfrak{J}_{zz})$	0	0	B^{ε}_{zz}
B^{ε}_{xx}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{xx}-(a\cdot H_{xx}+b\cdot\mathfrak{J}_{xx})$	0	0
0	B^{ε}_{yy}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{yy}-(a\cdot H_{yy}+b\cdot\mathfrak{J}_{yy})$	0
0	0	B^{ε}_{zz}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{zz}-(a\cdot H_{zz}+b\cdot\mathfrak{J}_{zz})$

$\mathfrak{U}_{1x}-\mathfrak{U}_{3x}$	$\mathfrak{U}_{2x}-\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}-\mathfrak{U}_{3y}$	$\mathfrak{U}_{2y}-\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}-\mathfrak{U}_{3z}$	$\mathfrak{U}_{2z}-\mathfrak{U}_{4z}$
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
$\bar{A}_{xx}-C^{\varepsilon}_{xx}$	$B^{\varepsilon}_{xx}-D^{\varepsilon}_{xx}$	0	0	0	0
$B^{\varepsilon}_{xx}-D^{\varepsilon}_{xx}$	$\bar{A}_{xx}-C^{\varepsilon}_{xx}$	0	0	0	0
0	0	$\bar{A}_{yy}-C^{\varepsilon}_{yy}$	$B^{\varepsilon}_{yy}-D_{yy}$	0	0
0	0	$B^{\varepsilon}_{yy}-D^{\varepsilon}_{yy}$	$\bar{A}_{yy}-C^{\varepsilon}_{yy}$	0	0
0	0	0	0	$\bar{A}_{zz}-C^{\varepsilon}_{zz}$	$B^{\varepsilon}_{zz}-D^{\varepsilon}_{zz}$
0	0	0	0	$B^{\varepsilon}_{zz}-D^{\varepsilon}_{zz}$	$\bar{A}_{zz}-C^{\varepsilon}_{zz}$

$\mathfrak{U}_{1x}+\mathfrak{U}_{3x}-\mathfrak{U}_{2x}-\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}+\mathfrak{U}_{3y}-\mathfrak{U}_{2y}-\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}+\mathfrak{U}_{3z}-\mathfrak{U}_{2z}-\mathfrak{U}_{4z}$	$\mathfrak{U}_{1x}-\mathfrak{U}_{3x}-\mathfrak{U}_{2x}+\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}-\mathfrak{U}_{3y}-\mathfrak{U}_{2y}+\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}-\mathfrak{U}_{3z}-\mathfrak{U}_{2z}+\mathfrak{U}_{4z}$
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
$\bar{A}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}-B^{\varepsilon}_{xx}-D^{\varepsilon}_{xx}$	0	0	0	0	0
0	$\bar{A}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}-B^{\varepsilon}_{yy}-D^{\varepsilon}_{yy}$	0	0	0	0
0	0	$\bar{A}_{zz}+C^{\varepsilon}_{zz}-B^{\varepsilon}_{zz}-D^{\varepsilon}_{zz}$	0	0	0
0	0	0	$\bar{A}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx}-B^{\varepsilon}_{xx}-C^{\varepsilon}_{xx}$	0	0
0	0	0	0	$\bar{A}_{yy}+D^{\varepsilon}_{yy}-B^{\varepsilon}_{yy}-C^{\varepsilon}_{yy}$	0
0	0	0	0	0	$\bar{A}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}-B^{\varepsilon}_{zz}-C^{\varepsilon}_{zz}$

$$\begin{bmatrix}1\,\varepsilon\,1\,\alpha\\ x\;\;x\end{bmatrix}' + \begin{bmatrix}1\,\varepsilon\,2\,\alpha\\ x\;\;x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\,\varepsilon\,3\,\alpha\\ x\;\;x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\,\varepsilon\,4\,\alpha\\ x\;\;x\end{bmatrix} = -\frac{4\pi e^2 N(N-2)}{\varDelta} H_{xx}$$

$$= -\frac{4\pi e^2 N(N-2)}{\varDelta}(A'^{\alpha}_{xx} + B^{\alpha}_{xx} + C^{\alpha}_{xx} + D^{\alpha}_{xx})$$

$$\begin{bmatrix}1\,\varepsilon\,1\,\beta\\ x\;\;x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\,\varepsilon\,2\,\beta\\ x\;\;x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\,\varepsilon\,3\,\beta\\ x\;\;x\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}1\,\varepsilon\,4\,\beta\\ x\;\;x\end{bmatrix} = -\frac{8\pi e^2 N}{\varDelta}\mathfrak{J}_{xx}$$

$$= -\frac{8\pi e^2 N}{\varDelta}(A^{\beta}_{xx} + B^{\beta}_{xx} + C^{\beta}_{xx} + D^{\beta}_{xx}).$$

Entsprechendes gilt für die übrigen Ableitungen. Die eckigen Klammern, die die gemischten Ableitungen enthalten, sind Null.

Die Bewegungsgleichung (10) wird nun durch $\frac{4\pi e^2 \cdot N^2}{\varDelta}$ dividiert. Dadurch werden die Klammerausdrücke, die nur ε enthalten, dimensionslos. Die übrigen behalten einen Ladungsfaktor und zwar sind die α-Potentiale mit $a = -\left(1 - \frac{2}{N}\right)$, die β-Potentiale mit $b = -\frac{2}{N}$ zu multiplizieren. Schreibt man die von den Dimensionen befreiten Klammerausdrücke in der Form $\left\langle\begin{matrix}k\,k'\\ x\,y\end{matrix}\right\rangle$, so hat die Bewegungsgleichung jetzt die Gestalt:

$$(13)\quad \begin{cases} W \cdot \mathfrak{U}_{k_x} + \sum\limits_{k'_\varepsilon}\sum\limits_{y}\left\langle\begin{matrix}k_\varepsilon\,k'_\varepsilon\\ x\,y\end{matrix}\right\rangle \cdot \mathfrak{U}_{k'_y} \\ \qquad - \sum\limits_{y}\mathfrak{U}_{k_y}\left\{a \cdot \sum\limits_{k'_\alpha}\left\langle\begin{matrix}k_\varepsilon\,k'_\alpha\\ x\,y\end{matrix}\right\rangle + b \cdot \sum\limits_{k'_\beta}\left\langle\begin{matrix}k_\varepsilon\,k'_\beta\\ x\,y\end{matrix}\right\rangle\right\} = 0. \end{cases}$$

Es sind folgende Bezeichnungen eingeführt:

$$\omega^2 \cdot \frac{m \cdot \varDelta}{4\pi \cdot N \cdot e^2} = \Omega, \qquad \omega_J^2 \cdot \frac{m \cdot \varDelta}{4\pi \cdot N \cdot e^2} = \Omega_J$$

$$\Omega - \Omega_J = W.$$

Nunmehr ergibt sich unter Berücksichtigung von Tabelle VII aus dem Gleichungssystem (13) das Koeffizientenschema VIII.

Setzt man:

$$W + A^{\varepsilon}_{xx} - (a H_{xx} + b\mathfrak{J}_{xx}) = \bar{A}_{xx}$$

$$W + A^{\varepsilon}_{yy} - (a H_{yy} + b\mathfrak{J}_{yy}) = \bar{A}_{yy}$$

$$W + A^{\varepsilon}_{zz} - (a H_{zz} + b\mathfrak{J}_{zz}) = \bar{A}_{zz},$$

so erhält man bei Ausführung der durch die Bezifferung gekennzeichneten Operationen über das Schema IX das Schema X, das nur noch aus linearen Gleichungen besteht.

7. Berechnung der Eigenschwingungen.

In Gleichung (13) treten als Unbekannte auf die Differenz $W = \Omega - \Omega_J$ und die Zahl N, die in a und b enthalten ist. N läßt sich leicht unter Zuhilfenahme der empirischen Dispersionskurve berechnen. Für W liefert die Gleichung (13) zwölf Wurzeln. Von diesen lassen sich jedoch neun von vornherein als uninteressant ausschließen. Setzt man z. B. den aus

$$\bar{A}_{xx} + B^{\varepsilon}_{xx} + C^{\varepsilon}_{xx} + D^{\varepsilon}_{xx} = 0$$

berechneten Wert von W in (X) ein, so ist:

$$\mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} \neq 0,$$

während andererseits

$$\begin{aligned} \mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} - \mathfrak{U}_{3x} - \mathfrak{U}_{4x} &= 0 \\ \mathfrak{U}_{1x} - \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} - \mathfrak{U}_{4x} &= 0 \\ \mathfrak{U}_{1x} - \mathfrak{U}_{2x} - \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} &= 0. \end{aligned}$$

Durch Division mit $\mathfrak{U}_{1x}$ folgt, wenn man für $\frac{\mathfrak{U}_{2x}}{\mathfrak{U}_{1x}} = \xi_2$, $\frac{\mathfrak{U}_{3x}}{\mathfrak{U}_{1x}} = \xi_3$ usw. substituiert:

$$\begin{aligned} 1 &= -\xi_2 + \xi_3 + \xi_4 \\ 1 &= \xi_2 - \xi_3 + \xi_4 \\ 1 &= \xi_2 + \xi_3 - \xi_4 \\ 2 &= 2\,\xi_2 = 2\frac{\mathfrak{U}_{2x}}{\mathfrak{U}_{1x}} \\ 2 &= 2\,\xi_3 = 2\frac{\mathfrak{U}_{3x}}{\mathfrak{U}_{1x}} \\ 2 &= 2\,\xi_4 = 2\frac{\mathfrak{U}_{4x}}{\mathfrak{U}_{1x}} \end{aligned}$$

(14)
$$\mathfrak{U}_{1x} = \mathfrak{U}_{2x} = \mathfrak{U}_{3x} = \mathfrak{U}_{4x}.$$

Ebenso ist:

$$\begin{aligned} \mathfrak{U}_{1y} &= \mathfrak{U}_{2y} = \mathfrak{U}_{3y} = \mathfrak{U}_{4y} \\ \mathfrak{U}_{1z} &= \mathfrak{U}_{2z} = \mathfrak{U}_{3z} = \mathfrak{U}_{4z}. \end{aligned}$$

Setzt man dagegen in (X) einen Wert für W ein, der aus einem Koeffizienten stammt, für den die Summe der $\mathfrak{U}$ nicht rein additiv gebildet ist, so muß sein:

$$\begin{aligned} \mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} &= 0 \\ \mathfrak{U}_{1y} + \mathfrak{U}_{2y} + \mathfrak{U}_{3y} + \mathfrak{U}_{4y} &= 0 \\ \mathfrak{U}_{1z} + \mathfrak{U}_{2z} + \mathfrak{U}_{3z} + \mathfrak{U}_{4z} &= 0. \end{aligned} \tag{15}$$

Dies bedeutet aber im Verein mit (14), daß die entsprechende Eigenschwingung kein elektrisches Moment besitzt, also für die Doppelbrechung nicht in Betracht kommt.

Es bleiben somit für W die drei Gleichungen übrig:

$$(16)\quad \begin{cases} \bar{A}_{xx} + B^{\varepsilon}_{xx} + C^{\varepsilon}_{xx} + D^{\varepsilon}_{xx} = 0 \\ \bar{A}_{yy} + B^{\varepsilon}_{yy} + C^{\varepsilon}_{yy} + D^{\varepsilon}_{yy} = 0 \\ \bar{A}_{zz} + B^{\varepsilon}_{zz} + C^{\varepsilon}_{zz} + D^{\varepsilon}_{zz} = 0. \end{cases}$$

Die Lösungen für die Unbekannten $\mathfrak{U}$ sind die Eigenvektoren a_{k_j} des Gitters. Aus dem System (X) homogener Gleichungen sind die $\mathfrak{U}$ bis auf einen konstanten Faktor, der für sämtliche $\mathfrak{U}$ derselbe ist, bekannt. Dieser Faktor wird so definiert, daß $N \cdot m \sum_k \mathfrak{a}^2_{k_j} = 1$ (Enc. Gl. 112). Nimmt man dann noch die Bedingungen (14) hinzu, so kann man das System der normierten Eigenschwingungen aufstellen. Die Orthogonalitätsbedingung $N \cdot m \sum_k \mathfrak{a}_{k_j} \cdot \mathfrak{a}_{k_{j'}} = 0$ ist von selbst erfüllt.

(17)

$\mathfrak{a}_{k_{j_x}} \cdot \sqrt{N \cdot m}.$

		W_1	W_2	W_3
1	x	$\frac{1}{2}$	0	0
	y	0	$\frac{1}{2}$	0
	z	0	0	$\frac{1}{2}$
2	x	$\frac{1}{2}$	0	0
	y	0	$\frac{1}{2}$	0
	z	0	0	$\frac{1}{2}$
3	x	$\frac{1}{2}$	0	0
	y	0	$\frac{1}{2}$	0
	z	0	0	$\frac{1}{2}$
4	x	$\frac{1}{2}$	0	0
	y	0	$\frac{1}{2}$	0
	z	0	0	$\frac{1}{2}$

Hieraus lassen sich die zugehörigen Eigenmomente berechnen. Es ist (Enc. Gl. 173):

$$L_j = \frac{N \cdot e}{\Delta} \sum_k \mathfrak{a}_{k_j}.$$

Eingesetzt:

$$L_1 = \frac{e \cdot \sqrt{N}}{\sqrt{m} \cdot \Delta} \cdot 2\mathfrak{i}_1; \quad L_2 = \frac{e \cdot \sqrt{N}}{\sqrt{m} \cdot \Delta} \cdot 2\mathfrak{i}_2; \quad L_3 = \frac{e \cdot \sqrt{N}}{\sqrt{m} \cdot \Delta} \cdot 2\mathfrak{i}_3$$

wobei $\mathfrak{i}_1$, ${}_2\mathfrak{i}$, $\mathfrak{i}_3$ Einheitsvektoren sind.

Für den Brechungsindex gilt (Enc. Gl. 177):

$$(18)\qquad n^2 - 1 = 4\pi\Delta \sum_j \frac{L^2_{jx}}{\omega_j^2 - \omega^2}$$

worin ω_j die zu einem bestimmten Eigenvektor $\mathfrak{a}_{k_j}$ gehörige Eigenfrequenz des Kristalles, ω die einfallende Frequenz ist.

Durch Einsetzen der Werte für L_j erhält man aus (18):

$$n_x^2 - 1 = \frac{4\pi\Delta}{\omega_{1x}^2 - \omega^2} \cdot L_1^2$$

$$n_y^2 - 1 = \frac{4\pi\Delta}{\omega_{2y}^2 - \omega^2} \cdot L_2^2$$

$$n_z^2 - 1 = \frac{4\pi\Delta}{\omega_{3z}^2 - \omega^2} \cdot L_3^2.$$

Oder, da

$$W_j = \Omega_j - \Omega_J = \frac{m \cdot \Delta}{4\pi \cdot N \cdot e^2}(\omega_j^2 - \omega_3^2):$$

$$n_x^2 - 1 = \frac{4\pi \cdot \Delta}{\frac{4\pi \cdot N \cdot e^2}{m \cdot \Delta}\left(W_x + \Omega_{J_x} - \frac{N \cdot \Omega}{N}\right)} \cdot \frac{4e^2 \cdot N}{m \cdot \Delta^2}.$$

(19)
$$\begin{cases} n_x^2 - 1 = \dfrac{4}{W_x + \Omega_{J_x} - \dfrac{N \cdot \Omega}{N}} \\ n_y^2 - 1 = \dfrac{4}{W_y + \Omega_{J_y} - \dfrac{N \cdot \Omega}{N}} \\ n_z^2 - 1 = \dfrac{4}{W_z + \Omega_{J_z} - \dfrac{N \cdot \Omega}{N}} \end{cases}$$

$N \cdot \Omega$ ist definiert durch:

(20)
$$N \cdot \Omega = \frac{m \cdot \Delta}{4\pi \cdot e^2} \cdot \omega^2, \quad \omega = \frac{2\pi \cdot c}{\lambda}.$$

Für N folgt durch Elimination von Ω_J:

(21)
$$\frac{1}{N} = 4\left(\frac{1}{n_x^2 - 1} - \frac{1}{n_x'^2 - 1}\right)\frac{1}{N \cdot \Omega' - N \cdot \Omega}.$$

II. Numerische Rechnung.

1. Berechnung der Klammersymbole.

Die Berechnung der Gitterpotentiale ist von Ewald[1]) auf zwei Arten durchgeführt. Das eine Mal werden die Wirkungen der Punkte einfacher Gitter auf den Aufpunkt berechnet und dann addiert, das andere Mal wird das Potential als eine dreifach-periodische Funktion des Ortes entwickelt. Beide Reihen konvergieren schlecht. Man kann aber diese Schwierigkeit umgehen, wenn man das Gesamtpotential an einer Stelle ε unterteilt und dann die Teilpotentiale getrennt nach den verschiedenen

1) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **49**, 1—38, 117—143 (1916); **64**, 253 (1921).

Methoden berechnet. Durch geeignete Wahl von ε läßt es sich erreichen, daß beide Reihen gut konvergieren. Es ist:

$$\begin{bmatrix} k\ k' \\ x\ y \end{bmatrix} = \mathop{\mathrm{S}}_{l} (\varphi^{l}_{kk'})_{xy} = e_{k} \cdot e_{k'} \left(\frac{\partial^2 P_{kk'}(\mathfrak{r})}{\partial x \partial y} \right)$$

$$P = P_1 + P_2.$$

Ferner nach (Enc. Gl. 427):

$$P_1 = \frac{4\pi}{\varDelta} \mathop{\mathrm{S}}_{l} \frac{e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2 + i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r})}}{|\mathfrak{q}^l|^2}$$

$$P_2 = \mathop{\mathrm{S}}_{l} \frac{G(\varepsilon|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|} - \frac{\pi}{\varDelta \varepsilon^2}.$$

Hierin bedeutet:

$$\mathfrak{q}^l = 2\pi \left(\frac{l_1}{a} + \frac{l_2}{b} + \frac{l_3}{c} \right).$$

l_1, l_2, l_3 durchlaufen unabhängig voneinander sämtliche ganzen Zahlen von $-\infty$ bis $+\infty$. a, b, c sind die Längeneinheiten auf den entsprechenden Achsen. Aus praktischen Gründen wird ein Summationsvektor $L = \frac{1}{2\pi} \cdot \mathfrak{q}$ eingeführt, der alle Punkte des Raumes außer (0 0 0) bezeichnen kann.

$$L = L_x + L_y + L_z$$

$$\mathfrak{q}^l = 2\pi (L_x + L_y + L_z).$$

Weiterhin ist:

$$\mathfrak{r}_k = x \cdot a + y \cdot b + z \cdot c = X + Y + Z$$

$$(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}) = 2\pi (L_x \cdot X + L_y \cdot Y + L_z \cdot Z)$$

$$\mathfrak{r}^l = l_1 \cdot a + l_2 \cdot b + l_3 \cdot c$$

$$|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}| = \sqrt{(l_1 - x)^2 \cdot a^2 + (l_2 - y)^2 \cdot b^2 + (l_3 - z)^2 \cdot c^2}.$$

$$G(\varepsilon|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|) = 1 - F(\varepsilon|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\varepsilon|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|}^{\infty} e^{-\alpha^2} \cdot d\alpha$$

ist die Gaußsche Fehlerfunktion.

Es folgt nun:

$$\frac{\partial^2 P_1}{\partial X^2} = -\frac{4\pi}{\varDelta} \mathop{\mathrm{S}}_{l} \frac{L_x^2 \cdot e^{-\frac{\pi^2}{\varepsilon^2} \cdot L^2} \cdot \cos 2\pi (L\mathfrak{r})}{L^2}$$

$$\frac{\partial^2 P_1}{\partial Y^2} = -\frac{4\pi}{\varDelta} \mathop{\mathrm{S}}_{l} \frac{L_y^2 \cdot e^{-\frac{\pi^2}{\varepsilon^2} \cdot L^2} \cdot \cos 2\pi (L\mathfrak{r})}{L^2}$$

$$\frac{\partial^2 P_1}{\partial Z^2} = -\frac{4\pi}{\varDelta} \mathop{\mathrm{S}}_{l} \frac{L_z^2 \cdot e^{-\frac{\pi^2}{\varepsilon^2} \cdot L^2} \cdot \cos 2\pi (L\mathfrak{r})}{L^2}.$$

Setzt man an Stelle des Vektors $\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}$ in den Ausdruck für P_2 den Vektor ϱ, der die Komponenten haben möge: $\xi = (l - x) \cdot a$, $\eta = (l - y) \cdot b$, $\zeta = (l - z) \cdot c$, so ist:

$$P_2 = \underset{l}{\mathrm{S}} \frac{1}{\varrho} (1 - F(\varepsilon \cdot \varrho))$$

$$\frac{\partial^2 P_2}{\partial X^2} = \underset{l}{\mathrm{S}} \frac{3\xi^2 - \varrho^2}{\varrho^5} (1 - F(\varepsilon \cdot \varrho) + \varepsilon \cdot \varrho F'(\varepsilon \cdot \varrho)) - \frac{\varepsilon^2 \cdot \xi^2}{\varrho^3} \cdot F''(\varepsilon \cdot \varrho)$$

$$\frac{\partial^2 P_2}{\partial Y^2} = \underset{l}{\mathrm{S}} \frac{3\eta^2 - \varrho^2}{\varrho^5} (1 - F(\varepsilon \cdot \varrho) + \varepsilon \cdot \varrho F'(\varepsilon \cdot \varrho)) - \frac{\varepsilon^2 \cdot \eta^2}{\varrho^3} \cdot F''(\varepsilon \cdot \varrho)$$

$$\frac{\partial^2 P_2}{\partial Z^2} = \underset{l}{\mathrm{S}} \frac{3\zeta^2 - \varrho^2}{\varrho^5} (1 - F(\varepsilon \cdot \varrho) + \varepsilon \cdot \varrho F'(\varepsilon \cdot \varrho)) - \frac{\varepsilon^2 \cdot \zeta^2}{\varrho^3} \cdot F''(\varepsilon \cdot \varrho).$$

Die Summen der mit einem Apostroph versehenen Klammersymbole dürfen das Glied, das dem Aufpunkt entsprechen würde, nicht enthalten. Es muß also bei der Summation ausgelassen bzw. in Abzug gebracht werden. Läßt man bei der zweiten Summe einen Summanden aus, so vermindert man das Gesamtpotential um den Betrag: $\frac{1 - F(\varepsilon \cdot \varrho)}{\varrho}$. Da P aber im ganzen um $\frac{1}{\varrho}$ verkleinert werden soll, ist noch $\frac{F(\varepsilon \cdot \varrho)}{\varrho}$ abzuziehen. Dies soll von P_1 geschehen. Weil nun für den auszulassenden Aufpunkt ϱ gleich Null und daher der Quotient $\frac{F(\varepsilon \cdot \varrho)}{\varrho}$ unbestimmt ist, muß ein Grenzübergang ausgeführt werden. Dieser ergibt[1]):

$$\lim_{\varrho \to 0} \frac{\partial^2}{\partial X \partial Y} \left(\frac{F(\varepsilon \cdot \varrho)}{\varrho} \right) = - \tfrac{4}{3} \frac{\varepsilon^3}{\sqrt{\pi}}.$$

Man kann somit schreiben:

$$\frac{\partial^2 P_1}{\partial X^2} = - \frac{4\pi}{\Delta} \underset{l}{\mathrm{S}} \frac{L_x^2 \cdot e^{-\frac{\pi^2}{\varepsilon^2} \cdot L^2} \cdot \cos 2\pi (L \mathfrak{r})}{L^2} + \tfrac{4}{3} \frac{\varepsilon^3}{\sqrt{\pi}} \delta_{kk'}$$

$$\frac{\partial^2 P_2}{\partial X^2} = \underset{l}{\mathrm{S}}' \frac{3\xi^2 - \varrho^2}{\varrho^5} (1 - F(\varepsilon \cdot \varrho) + \varepsilon \cdot \varrho \cdot F'(\varepsilon \cdot \varrho)) - \frac{\varepsilon^2 \cdot \xi^2}{\varrho^3} \cdot F''(\varepsilon \cdot \varrho),$$

wo $\delta_{kk'} = 0$, wenn $k \neq k'$.

Die zweite Summe wird für $k = k'$ mit einem Apostroph versehen.

1) Vgl. C. Hermann, l. c. Der dort hinzugefügte Faktor δ_{xy} ($\delta_{xy} = 0$ für $x \neq y$ bedeutet, daß das Zusatzglied bei den gemischten Ableitungen fortzulassen ist. Er kann hier fehlen, da die besagten Ableitungen verschwinden.

Die mit Hilfe der angeführten Formeln berechneten Potentiale sind in Tabelle XI zusammengestellt. Zur Kontrolle ist jede Rechnung für zwei verschiedene ε-Werte, nämlich 0,3 und 0,25 durchgeführt. Außerdem ist auch die Bedingung (6) innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt.

Tabelle XI.

	$\varepsilon = 0{,}3$	$\varepsilon = 0{,}25$	Mittel
$A^{\varepsilon,\alpha}_{xx}$	+ 0,2848	+ 0,2848	+ 0,2848
$A^{\varepsilon,\alpha}_{yy}$	+ 0,0040	+ 0,0045	+ 0,0043
$A^{\varepsilon,\alpha}_{zz}$	+ 0,7098	+ 0,7100	+ 0,7099
$B^{\varepsilon,\alpha}_{xx}$	+ 1,2034	+ 1,2038	+ 1,2036
$B^{\varepsilon,\alpha}_{yy}$	— 0,7672	— 0,7679	— 0,7676
$B^{\varepsilon,\alpha}_{zz}$	+ 0,5634	+ 0,5632	+ 0,5633
$C^{\varepsilon,\alpha}_{xx}$	— 0,3899	— 0,3901	— 0,3900
$C^{\varepsilon,\alpha}_{yy}$	+ 1,6236	+ 1,6234	+ 1,6235
$C^{\varepsilon,\alpha}_{zz}$	— 0,2334	— 0,2337	— 0,2335
$D^{\varepsilon,\alpha}_{xx}$	+ 0,2773	+ 0,2776	+ 0,2775
$D^{\varepsilon,\alpha}_{yy}$	+ 0,6237	+ 0,6240	+ 0,6239
$D^{\varepsilon,\alpha}_{zz}$	+ 0,0975	+ 0,0987	+ 0,0981
A^{β}_{xx}	+ 0,3497	+ 0,3498	+ 0,3498
A^{β}_{yy}	+ 0,7498	+ 0,7501	+ 0,7500
A^{β}_{zz}	— 0,0998	— 0,1002	— 0,1000
B^{β}_{xx}	— 0,2932	— 0,2936	— 0,2934
B^{β}_{yy}	+ 1,0707	+ 1,0704	+ 1,0706
B^{β}_{zz}	+ 0,2227	+ 0,2225	+ 0,2226
C^{β}_{xx}	+ 2,7424	+ 2,7419	+ 2,7422
C^{β}_{yy}	— 1,1095	— 1,1106	— 1,1100
C^{β}_{zz}	— 0,6334	— 0,6332	— 0,6333
D^{β}_{xx}	— 1,8965	— 1,8964	— 1,8965
D^{β}_{yy}	— 2,1576	— 2,1572	— 2,1574
D^{β}_{zz}	+ 5,0531	+ 5,0538	+ 5,0534

2. Numerische Berechnung der Eigenschwingungen.

A) Berechnung der Zahl N.

Für den Brechungsindex gilt:

$$(20)\quad \begin{cases} n_x^2 - 1 = \dfrac{4}{W_X + \Omega_{J_x} - \dfrac{N \cdot \Omega}{N}} \\[2ex] n_x'^2 - 1 = \dfrac{4}{W_X + \Omega_{J_x} - \dfrac{N \cdot \Omega}{N}}. \end{cases}$$

Durch Elimination von Ω_{J_x}:

$$(21)\quad \frac{1}{N} = 4\left(\frac{1}{n_x^2 - 1} - \frac{1}{n_x'^2 - 1}\right)\frac{1}{N \cdot \Omega' - N \cdot \Omega}.$$

In Tabelle XII ist eine Übersicht über die empirischen Brechungsindizes des Baryts zusammengestellt. Spalte I enthält die Wellenlängen, Spalte II die aus diesen nach den Formeln:

$$N \cdot \Omega = \frac{m \cdot \Delta}{4\pi \cdot e^2}\omega^2 \quad \text{und} \quad \omega = \frac{2\pi c}{2}$$

berechneten Werte für $N \cdot \Omega$, während die folgenden Spalten die Brechungsquotienten nach den verschiedenen Kristallrichtungen bzw. deren um eine Einheit verminderten Quadrate wiedergeben. Die Zuordnung der einzelnen Indizes zu den Achsen des vorliegenden Kristallmodelles kann erst später erfolgen. Sie ist zur Bestimmung von N nicht erforderlich.

Tabelle XII.

$\lambda \cdot 10^5$	$N \cdot \Omega$	Ω	n_α	$n_\alpha^2 - 1$	n_β	$n_\beta^2 - 1$	n_γ	$n_\gamma^2 - 1$
3,969	2,379	0,1487	1,65436	1,73691	1,65301	1,73244	1,66560	1,77422
4,308	2,019	0,1262	1,64960	1,72118	1,64829	1,71686	1,66060	1,75759
4,800	1,626	0,1016	1,64429	1,70369	1,64303	1,69955	1,65541	1,74038
4,862	1,585	0,0991	1,64393	1,70251	1,64266	1,69833	1,65484	1,73850
5,086	1,449	0,0906	1,64200	1,69616	1,64075	1,69206	1,65304	1,73251
5,270	1,349	0,0843	1,64075	1,69206	1,63952	1,68803	1,65173	1,72821
5,893	1,079	0,0674	1,63745	1,68124	1,63630	1,67748	1,64797	1,71584
6,439	0,904	0,0565	1,63499	1,67319	1,63383	1,66940	1,64580	1,70866
6,563	0,870	0,0544	1,63476	1,67244	1,63362	1,66871	1,64521	1,70672
6,708	0,833	0,0521	1,63409	1,67025	1,63292	1,66643	1,64486	1,70556
6,867	0,795	0,0497	1,63370	1,66898	1,63258	1,66532	1,64415	1,70323
7,188	0,725	0,0453	1,63259	1,66535	1,63148	1,66173	1,64329	1,70040

Setzt man nun zwei einer senkrechten Spalte entstammende, möglichst verschiedenen Größen von $N \cdot \Omega$ entsprechende Werte von $n^2 - 1$ in (21) ein, so erhält man untenstehende Übersicht für N.

$N \cdot \Omega$	$N \cdot \Omega'$	Ber. Ind.	N
2,379	0,725	n_α	16,5
2,379	0,725	n_β	16,9
2,379	0,725	n_γ	16,8
2,379	0,795	n_α	16,9
2,379	0,795	n_β	17,1
2,379	0,795	n_γ	16,9

N bewegt sich also zwischen 16,5 und 17,1. Die erste Forderung, die an N zu stellen ist, ist die Ganzzahligkeit. Die Zahl 17, der sich die gefundenen Werte nähern, ist aber höchst unwahrscheinlich. Für die Optik sind lediglich die an der Peripherie des Atomes befindlichen Elektronen bestimmend. Sauerstoff sowohl wie Schwefel besitzen ursprünglich in der äußersten Schale sechs Elektronen. Das ganze Ion hat vom Barium zwei Elektronen aufgenommen, so daß mit denen des Schwefels insgesamt acht Elektronen zur Verteilung an die Sauerstoffatome zur Verfügung stehen. Nimmt von diesen jedes zwei in seinen Verband auf, so haben Schwefel und Sauerstoff Edelgaskonfiguration. Die Sauerstoffatome sind also untereinander völlig gleichberechtigt. Es ist demnach nur eine durch vier teilbare Zahl wahrscheinlich. Aus diesem Grunde wird fernerhin $N = 16$ angenommen.

B) Berechnung der Eigenschwingungen.

Die Bestimmungsgleichungen lauten:

$$\bar{A}_{xx} + B^\varepsilon_{xx} + C^\varepsilon_{xx} + D^\varepsilon_{xx} = 0$$
$$\bar{A}_{yy} + B^\varepsilon_{yy} + C^\varepsilon_{yy} + D^\varepsilon_{yy} = 0$$
$$\bar{A}_{zz} + B^\varepsilon_{zz} + C^\varepsilon_{zz} + D^\varepsilon_{zz} = 0$$

oder:

$$W + A^\varepsilon - a(A'^\alpha + B^\alpha + C^\alpha + D^\alpha) - b(A^\beta + B^\beta + C^\beta + D^\beta) \\ + B^\varepsilon + C^\varepsilon + D^\varepsilon = 0.$$

Da nun $A^\varepsilon = -(B^\varepsilon + C^\varepsilon + D^\varepsilon)$ definiert ist (vgl. (5)), vereinfachen sich die Gleichungen zu:

$$W_x - a\left(A'^\alpha_{xx} + B^\alpha_{xx} + C^\alpha_{xx} + D^\alpha_{xx}\right) - b \cdot \left(A^\beta_{xx} + B^\beta_{xx} + C^\beta_{xx} + D^\beta_{xx}\right) = 0$$
$$W_y - a\left(A'^\alpha_{yy} + B^\alpha_{yy} + C^\alpha_{yy} + D^\alpha_{yy}\right) - b \cdot \left(A^\beta_{yy} + B^\beta_{yy} + C^\beta_{yy} + D^\beta_{yy}\right) = 0$$
$$W_z - a\left(A'^\alpha_{zz} + B^\alpha_{zz} + C^\alpha_{zz} + D^\alpha_{zz}\right) - b \cdot \left(A^\beta_{zz} + B^\beta_{zz} + C^\beta_{zz} + D^\beta_{zz}\right) = 0.$$

Die Ladungsfaktoren $a = -(1 - 2/N)$ und $b = -2/N$ werden zu

$$a = -\tfrac{7}{8} \quad b = -\tfrac{1}{8}.$$

Durch Einsetzen der numerischen Werte für die Potentiale erhält man

$$(22) \quad \begin{cases} W_x = -1{,}317 \\ W_y = -1{,}118 \\ W_z = -1{,}563 \\ W_x - W_y = -0{,}199 \\ W_z - W_x = -0{,}246. \end{cases}$$

W_z ist durch seine Größe vor W_x und W_y ausgezeichnet. Es wird daher der z-Richtung auch der ausgezeichnete Wert für den Brechungsexponenten zugeordnet. Es ist dies n_γ; n_α und n_β werden danach so zugeteilt, daß dem größeren Netzebenenabstand der kleinere Brechungsindex entspricht. Es fällt somit n_α in die x-, n_β in die y-Richtung. Die Eigenfrequenzen des SO_4-Ions berechnen sich dann aus (19) mit Hilfe von (XII) zu:

$$\Omega_{J_x} = 3{,}76(9)$$
$$\Omega_{J_y} = 3{,}57(6)$$
$$\Omega_{J_z} = 3{,}96(7).$$

Ferner ergibt sich, da

$$\Omega_J = \frac{m \cdot \Delta}{4\pi N \cdot e^2} \cdot \omega_3^2$$

ist:

$$(23) \quad \begin{cases} \omega_{J_x}^2 = 57{,}1 \cdot 10^{31} \\ \omega_{J_y}^2 = 54{,}2 \cdot 10^{31} \\ \omega_{J_z}^2 = 60{,}1 \cdot 10^{31} \\ \omega_{J_z}^2 - \omega_{J_x}^2 = 3{,}0 \cdot 10^{31} \\ \omega_{J_z}^2 - \omega_{J_y}^2 = 5{,}9 \cdot 10^{31}. \end{cases}$$

Die Berechnung der Eigenschwingungen des SO_4-Ions.

Im vorhergehenden ist berechnet worden, wie groß die Eigenfrequenz des SO_4-Ions sein muß, damit die angenommene Gitterstruktur A_1 im Einklang mit den wohlbekannten optischen Daten des Baryts steht. Die Eigenfrequenz ist aber bedingt durch zwei allerdings voneinander nicht ganz unabhängige Faktoren. Der erste stellt die Einwirkung des unendlichen Gitters, der zweite die Vorgänge und Bindungen innerhalb des Ions selbst dar. Jedoch wird der Aufbau des Ions in erster Linie für dessen Frequenzen verantwortlich sein. Denkt man sich daher ein Ion unter Beibehaltung seiner Gestalt aus dem Kristall herausgeschnitten, so

wird man zwar nicht erwarten können, daß dieser, den Einwirkungen des unendlichen Gitters entzogene Komplex, dieselben absoluten Schwingungsgrößen zeigt wie vorher, aber die Differenzen der Eigenschwingungen in den verschiedenen Richtungen müssen eine gewisse Übereinstimmung bezüglich der Größenordnung aufweisen. Durch die gesonderte Berechnung der Eigenschaften eines solchen Innenmodelles ist also ein Weg zur Nachprüfung gegeben, ob die röntgenographisch gefundene Gitterstruktur optisch möglich ist. Im Falle der Anordnung A_1 ist das SO_4-Ion ein Rechteck mit nahezu gleichen Seiten in der xy-Ebene. Im folgenden sollen die Eigenfrequenzen für ein derartiges Modell unter der vereinfachenden Annahme eines Quadrates durchgeführt werden. Die Rechnung selbst ist ganz analog der vorigen. Es wird auch hier wieder angenommen, daß nur die O-Atome schwingungsfähige Elektronen besitzen und zwar $N/4$, wenn auf das ganze Ion N entfallen. Man denke sie sich zu einem einzigen Elektron mit der Ladung $N/4$ vereinigt und für die Sauerstoffatome lineare Oszillatoren gesetzt, die einer isotropen Bindung gehorchen. In der Bewegungsgleichung tritt dann die Differenz $W = \Omega_3 - \Omega_0$ auf, worin Ω_0, die Eigenschwingung der Sauerstoffatome, in bezug auf die verschiedenen Koordinatenrichtungen konstant ist. Die Differenzen der W liefern mithin direkt die benötigten Differenzen der Eigenschwingungen des SO_4-Ions. Man erhält hier, da ja ein quadratisches Modell zugrunde gelegt ist, nur zwei verschiedene Eigenfrequenzen, nämlich eine in der Ebene des Quadrates und eine senkrecht dazu. Die Differenz aus diesen beiden müßte dem Mittelwert der geforderten Differenzen nahekommen.

1. Ladungen, Koordinaten und Abstände.

Im Mittelpunkt des Quadrates denke man sich den Anfang eines rechtwinkligen Koordinatensystems. Die Ecken seien mit den vier Sauerstoffatomen, die Mitte mit dem Schwefelatom besetzt (s. Fig. 4).

Fig. 4.

Die Atomkerne mögen unbeweglich sein. Für die Ladungen folgt:

Tabelle XIII.

Kation	Anionrumpf	Elektronenschwerpunkt
$+6e$	$+(N/4-2)e$	$-N/4\,e$

Wählt man die Seitenlänge des Quadrates zur Längeneinheit, so ergibt sich für die Koordinaten und Abstände:

Tabelle XIV.

Komponenten des Ortsvektors.

k	x	y	z
0	0	0	0
1	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
2	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0
3	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	0
4	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0

Tabelle XV.

Abstände der Gitterpartikeln.

$k =$		1	2	3	4
$k' = 0$	x	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
	y	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
1	x	0	0	-1	-1
	y	0	$+1$	$+1$	0
2	x	0	0	-1	-1
	y	-1	0	0	-1
3	x	$+1$	$+1$	0	0
	y	-1	0	0	-1
4	x	$+1$	$+1$	0	0
	y	0	$+1$	$+1$	0

2. Potentiale.

Für die Potentiale bestehen folgende Beziehungen:

Tabelle XVI.

$$\varphi_{0\beta 1\varepsilon} = \varphi_{1\varepsilon 0\beta} = \varphi_{0\beta 2\varepsilon} = \varphi_{2\varepsilon 0\beta} = \varphi_{0\beta 3\varepsilon} = \varphi_{3\varepsilon 0\beta} = \varphi_{0\beta 4\varepsilon} = \varphi_{4\varepsilon 0\beta}$$

$$\varphi_{1\varepsilon 1\varepsilon} = \varphi_{2\varepsilon 2\varepsilon} = \varphi_{3\varepsilon 3\varepsilon} = \varphi_{4\varepsilon 4\varepsilon}$$

$$\varphi_{1\varepsilon 2\varepsilon} = \varphi_{2\varepsilon 1\varepsilon} = \varphi_{3\varepsilon 4\varepsilon} = \varphi_{4\varepsilon 3\varepsilon}$$

$$\varphi_{1\varepsilon 3\varepsilon} = \varphi_{3\varepsilon 1\varepsilon} = \varphi_{2\varepsilon 4\varepsilon} = \varphi_{4\varepsilon 2\varepsilon}$$

$$\varphi_{1\varepsilon 4\varepsilon} = \varphi_{4\varepsilon 1\varepsilon} = \varphi_{2\varepsilon 3\varepsilon} = \varphi_{3\varepsilon 2\varepsilon}.$$

Die zweiten Ableitungen der Potentiale berechnen sich zu:

$$\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial x^2} = e_k \cdot e_{k'} \frac{3(x_{k'} - x_k)^2 - r_{kk'}^2}{r_{kk'}^5}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial y^2} = e_k \cdot e_{k'} \frac{3(y_{k'} - y_k)^2 - r_{kk'}^2}{r_{kk'}^5}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial z^2} = e_k \cdot e_{k'} \frac{3(z_{k'} - z_k)^2 - r_{kk'}^2}{r_{kk'}^5}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial x \partial y} = e_k \cdot e_{k'} \frac{3(x_{k'} - x_k)(y_{k'} - y_k)}{r_{kk'}^5}$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial y \partial z} = 0 .$$

Führt man $\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}}{\partial x \partial y} = \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix}$ ein, so ergibt sich leicht die folgende Tabelle:

Tabelle XVII.

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon\,1\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon\,2\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon\,3\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon\,4\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \frac{e^2 \cdot N^2}{16 \cdot r^3} \cdot A^{\varepsilon}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon\,2\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon\,1\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon\,4\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon\,3\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \frac{e^2 \cdot N^2}{16 \cdot r^3} \cdot B^{\varepsilon}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon\,3\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon\,1\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon\,4\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon\,2\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \frac{e^2 \cdot N^2}{16 \cdot r^3} \cdot C^{\varepsilon}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon\,4\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon\,1\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon\,3\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon\,2\varepsilon \\ x \quad x \end{bmatrix} = \frac{e^2 \cdot N^2}{16 \cdot r^3} \cdot D^{\varepsilon}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon\,1\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon\,2\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon\,3\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon\,4\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \frac{e^2}{r^3}(N/2 - N^2/16) \cdot A^{\alpha}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon\,2\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon\,1\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon\,4\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon\,3\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \frac{e^2}{r^3}(N/2 - N^2/16) \cdot B^{\alpha}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon\,3\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon\,1\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon\,4\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon\,2\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \frac{e^2}{r^3}(N/2 - N^2/16) \cdot C^{\alpha}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon\,4\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon\,1\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon\,3\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon\,2\alpha \\ x \quad x \end{bmatrix} = \frac{e^2}{r^3}(N/2 - N^2/16) \cdot D^{\alpha}_{xx}.$$

Dasselbe gilt für die doppelte Differentiation nach y und z.

Ferner:

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon\,0\beta \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon\,0\beta \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon\,0\beta \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon\,0\beta \\ x \quad x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1\varepsilon\,0\beta \\ y \quad y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon\,0\beta \\ y \quad y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon\,0\beta \\ y \quad y \end{bmatrix}$$
$$= \begin{bmatrix} 4\varepsilon\,0\beta \\ y \quad y \end{bmatrix} = -\frac{3 \cdot e^2 \cdot N}{2 r^3} \cdot A^{\beta}_{xx}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon\,1\varepsilon \\ x \quad y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon\,2\varepsilon \\ x \quad y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon\,3\varepsilon \\ x \quad y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon\,4\varepsilon \\ x \quad y \end{bmatrix} = \frac{e^2 \cdot N^2}{16 \cdot r^3} \cdot A^{\varepsilon}_{xy}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon 1\alpha \\ x\ \ y \end{bmatrix}^{\cdot} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon 2\alpha \\ x\ \ y \end{bmatrix}^{\cdot} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon 3\alpha \\ x\ \ y \end{bmatrix}^{\cdot} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon 4\alpha \\ x\ \ y \end{bmatrix}^{\cdot} = \frac{e^2}{r^3}(N/2 - N^2/16)\cdot A^{\alpha}_{xy}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon 3\varepsilon \\ x\ \ y \end{bmatrix}^{\cdot} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon 1\varepsilon \\ x\ \ y \end{bmatrix}^{\cdot} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon 4\varepsilon \\ x\ \ y \end{bmatrix}^{\cdot} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon 2\varepsilon \\ x\ \ y \end{bmatrix}^{\cdot} = \frac{e^2\cdot N^2}{16\cdot r^3}\cdot C^{\varepsilon}_{xy}$$

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon 3\alpha \\ x\ \ y \end{bmatrix}^{\cdot} = \begin{bmatrix} 3\varepsilon 1\alpha \\ x\ \ y \end{bmatrix}^{\cdot} = \begin{bmatrix} 2\varepsilon 4\alpha \\ x\ \ y \end{bmatrix}^{\cdot} = \begin{bmatrix} 4\varepsilon 2\alpha \\ x\ \ y \end{bmatrix}^{\cdot} = \frac{e^2}{r^3}(N/2 - N^2/16)\cdot C^{\alpha}_{xy}$$

$$A^{\varepsilon}_{xy} = -C^{\varepsilon}_{xy}.$$

3. Aufstellung der Bewegungsgleichung.

Das Potential lautet:

$$\Phi_2 = \tfrac{1}{4}\sum_{kk'}\sum_{xy}(\varphi_{kk'})_{xy}(\mathfrak{u}_{\ x} - \mathfrak{u}_{k'_x})(\mathfrak{u}_{k_y} - \mathfrak{u}_{k'_y})$$

dabei ist:

$$(\mathfrak{u}_{k_x} - \mathfrak{u}_{k'_x})(\mathfrak{u}_{k_y} - \mathfrak{u}_{k'_y}) = 2(\mathfrak{u}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}_{k_y} - \mathfrak{u}_{k'_x}\cdot\mathfrak{u}_{k'_y}).$$

Es folgt nun eine Zerlegung derart, daß die Kräfte der Elektronenschwerpunkte aufeinander von denen der Anionen und der des Kations auf die Elektronenschwerpunkte getrennt werden. Die Anionen und das Kation in der Mitte mögen wieder unbeweglich sein, was der Forderung $\mathfrak{u}_{k'_{\alpha,\beta}} = 0$ entspricht.

$$\Phi_2 = \tfrac{1}{2}\sum_{k_\varepsilon k'_\varepsilon}\sum_{xy}(\varphi_{kk'})_{xy}(\mathfrak{u}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}_{k_y} - \mathfrak{u}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}_{k'_y})$$
$$+ \tfrac{1}{2}\sum_{k_\varepsilon k'_\alpha}\sum_{xy}(\varphi_{kk'})_{xy}\cdot\mathfrak{u}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}_{k_y} + \tfrac{1}{2}\sum_{k_\varepsilon k'_\beta}\sum_{xy}(\varphi_{k0})_{xy}\cdot\mathfrak{u}_{k_x}\cdot\mathfrak{u}_{k_y}$$

Die erste Summe enthält das Glied: $\begin{bmatrix} 1\ 1 \\ x\ x \end{bmatrix}^{\cdot}$, das wieder definiert wird:

$$\begin{bmatrix} 1\varepsilon\ 1\varepsilon \\ x\ \ x \end{bmatrix}^{\cdot} = -\left(\begin{bmatrix} 1\varepsilon\ 2\varepsilon \\ x\ \ x \end{bmatrix}^{\cdot} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon\ 3\varepsilon \\ x\ \ x \end{bmatrix}^{\cdot} + \begin{bmatrix} 1\varepsilon\ 4\varepsilon \\ x\ \ x \end{bmatrix}^{\cdot}\right),$$

so daß die erste Teilsumme herausfällt.

Für die Ableitung des Potentials nach $\mathfrak{u}_{k_x}$ ergibt sich:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\mathfrak{u}_{k_x}} = -\sum_{k'_\varepsilon}\sum_{y}(\varphi_{kk'})_{xy}\cdot\mathfrak{u}_{k'_y} + \sum_{k'_\alpha}\sum_{y}(\varphi_{kk'})_{xy}\cdot\mathfrak{u}_{k_y}$$
$$+ \sum_{k'_\beta}\sum_{y}(\varphi_{k0})_{xy}\cdot\mathfrak{u}_{k_y}.$$

Die Elektronenschwerpunkte seien genau wie früher quasielastisch an ihre Ruhelage gebunden, jedoch hier isotrop. Dann folgt für die Kraft:

XVIII.	$\mathfrak{U}_{1x}$	$\mathfrak{U}_{1y}$	$\mathfrak{U}_{1z}$	$\mathfrak{U}_{2x}$	$\mathfrak{U}_{2y}$	$\mathfrak{U}_{2z}$
1	$W+A^{\varepsilon}_{xx}-(a\cdot F^{\alpha}_{xx}+b\cdot A^{\beta}_{xx})$	$-C^{\varepsilon}_{xy}-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	B^{ε}_{xx}	0	0
2	$-C^{\varepsilon}_{xy}-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	$W+A^{\varepsilon}_{yy}-(a\cdot F^{\alpha}_{yy}+b\cdot A^{\beta}_{yy})$	0	0	B^{ε}_{yy}	0
3	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{zz}-(a\cdot F^{\alpha}_{zz}+b\cdot A^{\beta}_{zz})$	0	0	B^{ε}_{zz}
4	B^{ε}_{xx}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{xx}-(a\cdot F^{\alpha}_{xx}+b\cdot A^{\beta}_{xx})$	$C^{\varepsilon}_{xy}+C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	0
5	0	B^{ε}_{yy}	0	$C^{\varepsilon}_{xy}+C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	$W+A^{\varepsilon}_{yy}-(a\cdot F^{\alpha}_{yy}+b\cdot A^{\beta}_{yy})$	0
6	0	0	B^{ε}_{zz}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{zz}-(a\cdot F^{\alpha}_{zz}+b\cdot A^{\beta}_{zz}$
7	C^{ε}_{xx}	C^{ε}_{xy}	0	D^{ε}_{xx}	0	0
8	C^{ε}_{xy}	C^{ε}_{yy}	0	0	D^{ε}_{yy}	0
9	0	0	C^{ε}_{zz}	0	0	D^{ε}_{zz}
10	D^{ε}_{xx}	0	0	C^{ε}_{xx}	$-C^{\varepsilon}_{xy}$	0
11	0	D^{ε}_{yy}	0	$-C^{\varepsilon}_{xy}$	C^{ε}_{yy}	0
12	0	0	D^{ε}_{zz}	0	0	C^{ε}_{zz}

XIX.	$\mathfrak{U}_{1x}+\mathfrak{U}_{3x}$	$\mathfrak{U}_{2x}+\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}+\mathfrak{U}_{3y}$	$\mathfrak{U}_{2y}+\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}+\mathfrak{U}_{3z}$	$\mathfrak{U}_{2z}+\mathfrak{U}_{4z}$
1+7	$\bar{A}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}$	$B^{\varepsilon}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx}$	$-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	0	0
4+10	$B^{\varepsilon}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx}$	$\bar{A}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}$	0	$C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	0	0
2+8	$-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	$\bar{A}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}$	$B^{\varepsilon}_{yy}+D^{\varepsilon}_{yy}$	0	0
5+11	0	$C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	$B^{\varepsilon}_{yy}+D^{\varepsilon}_{yy}$	$\bar{A}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}$	0	0
3+9	0	0	0	0	$\bar{A}_{zz}+C^{\varepsilon}_{zz}$	$B^{\varepsilon}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}$
6+12	0	0	0	0	$B^{\varepsilon}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}$	$\bar{A}_{zz}+C^{\varepsilon}_{zz}$
1−7	0	0	0	0	0	0
4−10	0	0	0	0	0	0
2−8	0	0	0	0	0	0
5−11	0	0	0	0	0	0
3−9	0	0	0	0	0	0
6−12	0	0	0	0	0	0

$\mathfrak{U}_{3x}$	$\mathfrak{U}_{3y}$	$\mathfrak{U}_{3z}$	$\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{4z}$
C^{ε}_{xx}	C^{ε}_{xy}	0	D^{ε}_{xx}	0	0
Cx_{y}	C^{ε}_{yy}	0	0	D^{ε}_{yy}	0
0	0	C^{ε}_{zz}	0	0	D^{ε}_{zz}
D^{ε}_{xx}	0	0	C^{ε}_{xx}	$-C^{\varepsilon}_{xy}$	0
0	D^{ε}_{yy}	0	$-C^{\varepsilon}_{xy}$	C^{ε}_{yy}	0
0	0	D^{ε}_{zz}	0	0	C^{ε}_{zz}
$W+A^{\varepsilon}_{xx}-(a\cdot F^{\alpha}_{xx}+b\cdot A^{\beta}_{xx})$	$-C^{\varepsilon}_{xy}-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	B^{ε}_{xx}	0	0
$-C^{\varepsilon}_{xy}-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	$W+A^{\varepsilon}_{yy}-(a\cdot F^{\alpha}_{yy}+b\cdot A^{\beta}_{yy})$	0	0	B^{ε}_{yy}	0
0	0	$W+A^{\varepsilon}_{zz}-(a\cdot F^{\alpha}_{zz}+b\cdot A^{\beta}_{zz})$	0	0	B^{ε}_{zz}
B^{xx}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{xx}-(a\cdot F^{\alpha}_{xx}+b\cdot A^{\beta}_{xx})$	$C^{\varepsilon}_{xy}+C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	0
0	B^{ε}_{yy}	0	$C^{\varepsilon}_{xy}+C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	$W+A^{\varepsilon}_{yy}-(a\cdot F^{\alpha}_{yy}+b\cdot A^{\beta}_{yy})$	0
0	0	B^{ε}_{zz}	0	0	$W+A^{\varepsilon}_{zz}-(a\cdot F^{\alpha}_{zz}+b\cdot A^{\beta}_{zz})$

$\mathfrak{U}_{1x}-\mathfrak{U}_{3x}$	$\mathfrak{U}_{2x}-\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}-\mathfrak{U}_{3y}$	$\mathfrak{U}_{2y}-\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}-\mathfrak{U}_{3z}$	$\mathfrak{U}_{2z}-\mathfrak{U}_{4z}$
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
$\bar{A}_{xx}-C^{\varepsilon}_{xx}$	$B^{\varepsilon}_{xx}-D^{\varepsilon}_{xx}$	$-2\,C^{\varepsilon}_{xy}-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	0	0
$B^{\varepsilon}_{xx}-D^{\varepsilon}_{xx}$	$\bar{A}_{xx}-C^{\varepsilon}_{xx}$	0	$2\,C^{\varepsilon}_{xy}+C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	0	0
$-2\,C^{\varepsilon}_{xy}-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	$\bar{A}_{yy}-C^{\varepsilon}_{yy}$	$B^{\varepsilon}_{yy}-D^{\varepsilon}_{yy}$	0	0
0	$2\,C^{\varepsilon}_{xy}+C^{\alpha}_{xy}+A^{\beta}_{xy}$	$B^{\varepsilon}_{yy}-D^{\varepsilon}_{yy}$	$\bar{A}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}$	0	0
0	0	0	0	$\bar{A}_{zz}-C^{\varepsilon}_{zz}$	$B^{\varepsilon}_{zz}-D^{\varepsilon}_{zz}$
0	0	0	0	$B^{\varepsilon}_{zz}-D^{\varepsilon}_{zz}$	$\bar{A}_{zz}-C^{\varepsilon}_{zz}$

$$\mathfrak{K}_{k_x} = \frac{\partial \Phi}{\partial \mathfrak{u}_{k_x}} - \frac{N}{4} \cdot m \cdot \omega_0^2 \mathfrak{u}_{k_x}$$

$$\mathfrak{K}_{k_x} = -\frac{N}{4} \cdot m \cdot \omega_0^2 \cdot \mathfrak{u}_{k_x} + \sum_{k'_\varepsilon} \sum_{y} (\varphi_{kk'})_{xy} \cdot \mathfrak{u}_{k'_y}$$
$$- \sum_{k'_\alpha} \sum_{y} (\varphi_{kk'})_{xy} \cdot \mathfrak{u}_{k_y} - \sum_{k'_\beta} \sum_{y} (\varphi_{k0})_{xy} \cdot \mathfrak{u}_{k_y}.$$

Führt man wiederum den Ansatz einer ebenen Welle ein:

$$\mathfrak{u}_k = \mathfrak{U}_k \cdot e^{i\omega t + i\tau(\mathfrak{s}\mathfrak{r})}$$
$$\ddot{\mathfrak{u}}_k = -\omega^2 \cdot \mathfrak{u}_{k_x}$$

und berücksichtigt nur die von τ unabhängigen Glieder, so folgt für die Bewegungsgleichung:

$$\frac{N}{4} m (\omega_J^2 - \omega_0^2) \cdot \mathfrak{u}_{k_x} + \sum_{k'_\varepsilon} \sum_{y} (\varphi_{kk'})_{xy} \cdot \mathfrak{u}_{k'_y}$$
$$- \sum_{k'_\alpha} \sum_{y} (\varphi_{kk'})_{xy} \cdot \mathfrak{u}_{k_y} - \sum_{y} (\varphi_{k0})_{xy} \cdot \mathfrak{u}_{k_y} = 0.$$

Durch Division mit $e^{i \cdot \omega t + i\tau(\mathfrak{s}\mathfrak{r})}$:

$$\frac{N}{4} m (\omega_J^2 - \omega_0^2) \cdot \mathfrak{U}_{k_x} + \sum_{k'_\varepsilon} \sum_{y} (\varphi_{kk'})_{xy} \cdot \mathfrak{U}_{k'_y}$$
(24)
$$- \sum_{k'_\alpha} \sum_{y} (\varphi_{kk'})_{xy} \cdot \mathfrak{U}_{k_y} - \sum_{y} (\varphi_{k0})_{xy} \cdot \mathfrak{U}_{k_y} = 0.$$

Teilt man die Gleichung noch durch $\dfrac{e^2 \frac{N^2}{16}}{r^3}$, so erhält man aus ihr das Koeffizientenschema (XVIII), wenn man setzt:

$$\omega_J^2 \cdot \frac{m \cdot r^3}{\frac{N}{4} \cdot e^2} = \Omega_J \qquad \omega_0^2 \cdot \frac{m \cdot r^3}{\frac{N}{4} \cdot e^2} = \Omega_0$$

$$W = \Omega_J - \Omega_0.$$

Die α-Potentiale tragen den Ladungsfaktor $a = -\frac{1}{2}$, die β-Potentiale $b = -\frac{3}{2}$. Weiter ergibt sich (XIX) bei der Benutzung folgender Abkürzungen:

$$F^\alpha = A^\alpha_{xx} + B^\alpha_{xx} + C^\alpha_{xx} + D^\alpha_{xx}$$
$$\bar{A} = W + A^\varepsilon_{xx} - (a F^\alpha_{xx} + b A^\beta_{xx}).$$

Man sieht, daß für die Doppelbrechung nur die ersten sechs Gleichungen in Frage kommen. Denn setzt man einen aus den übrigen berechneten Wert für W in die Determinante ein, so muß sein:

$$\mathfrak{U}_{1x}+\mathfrak{U}_{3x}=0$$
$$\mathfrak{U}_{2x}+\mathfrak{U}_{4x}=0$$

also auch $$\mathfrak{U}_{1x}+\mathfrak{U}_{2x}+\mathfrak{U}_{3x}+\mathfrak{U}_{4x}=0,$$

ebenso $$\mathfrak{U}_{1y}+\mathfrak{U}_{2y}+\mathfrak{U}_{3y}+\mathfrak{U}_{4y}=0$$
$$\mathfrak{U}_{1z}+\mathfrak{U}_{2z}+\mathfrak{U}_{3z}+\mathfrak{U}_{4z}=0.$$

Die diesem Werte von W entsprechende Eigenschwingung besäße also kein elektrisches Moment. In (XX) sind die weiter zu verwendeten Gleichungen noch einmal zusammengefaßt. Die letzte Gleichung ist ohne physikalische Bedeutung. Es bleiben somit als Bestimmungsgleichungen für W eine einzelne und zwei Paare von Gleichungen übrig, die jedoch beide dieselbe Determinante liefern.

XX.	$\mathfrak{U}_{1x}+\mathfrak{U}_{2x}+\mathfrak{U}_{3x}+\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}+\mathfrak{U}_{2y}+\mathfrak{U}_{3y}+\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}+\mathfrak{U}_{2z}+\mathfrak{U}_{3z}+\mathfrak{U}_{4z}$	$\mathfrak{U}_{1x}+\mathfrak{U}_{3x}-\mathfrak{U}_{2x}-\mathfrak{U}_{4x}$	$\mathfrak{U}_{1y}+\mathfrak{U}_{3y}-\mathfrak{U}_{2y}-\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{1z}+\mathfrak{U}_{3z}-\mathfrak{U}_{2z}-\mathfrak{U}_{4z}$
1+7+4+10	$\bar{A}_{xx}+B^{\varepsilon}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx}$	0	0	0	$-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0
2+8−5−11	$-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	0	0	$\bar{A}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}-B^{\varepsilon}_{yy}-D^{\varepsilon}_{yy}$	0
1+7−4−10	0	$-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	$\bar{A}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}-B^{\varepsilon}_{xx}-D^{\varepsilon}_{xx}$	0	0
2+8+5+10	0	$\bar{A}_{yy}+B^{\varepsilon}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}+D^{\varepsilon}_{yy}$	0	$-C^{\alpha}_{xy}-A^{\beta}_{xy}$	0	0
3+9+6+12	0	0	$\bar{A}_{zz}+B^{\varepsilon}_{zz}+C^{\varepsilon}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz}$	0	0	0
3+9−6−12	0	0	0	0	0	$\bar{A}_{zz}+C^{\varepsilon}_{zz}-B^{\varepsilon}_{zz}-D^{\varepsilon}_{zz}$

4. Numerische Berechnung der Eigenschwingungen.

Die Potentiale haben folgende Werte:

Tabelle XXI.

$$A^{\beta}_{xx}=+1{,}4142$$
$$A^{\varepsilon}_{xx}=-(B^{\varepsilon}_{xx}+C^{\varepsilon}_{xx}+D^{\varepsilon}_{xx})$$
$$B^{\varepsilon}_{xx}=-1$$
$$C^{\varepsilon}_{xx}=+0{,}1768$$
$$D^{\varepsilon}_{xx}=+2$$
$$A^{\beta}_{yy}=+1{,}4142$$
$$A^{\varepsilon}_{yy}=-(B^{\varepsilon}_{yy}+C^{\varepsilon}_{yy}+D^{\varepsilon}_{yy})$$
$$B^{\varepsilon}_{yy}=+2$$
$$C^{\varepsilon}_{yy}=+0{,}1768$$
$$D^{\varepsilon}_{yy}=-1$$
$$A^{\beta}_{zz}=-2{,}8284$$
$$A^{\varepsilon}_{zz}=-(B^{\varepsilon}_{zz}+C^{\varepsilon}_{zz}+D^{\varepsilon}_{zz})$$
$$B^{\varepsilon}_{zz}=-1$$

$$C^{\varepsilon}_{zz} = -0{,}3536$$
$$D^{\varepsilon}_{zz} = -1$$
$$A^{\beta}_{xy} = -4{,}2426$$
$$A^{\varepsilon}_{xy} = -C^{\varepsilon}_{xy}$$
$$B^{\varepsilon}_{xy} = 0$$
$$C^{\varepsilon}_{xy} = -0{,}5303$$
$$D^{\varepsilon}_{xy} = 0.$$

Für W gelten die beiden Gleichungen:

$$\begin{vmatrix} \bar{A}_{xx} + B^{\varepsilon}_{xx} + C^{\varepsilon}_{xx} + D^{\varepsilon}_{xx} & -C^{\alpha}_{xy} - A^{\beta}_{xy} \\ -C^{\alpha}_{xy} - A^{\beta}_{xy} & \bar{A}_{yy} + C^{\varepsilon}_{yy} - B^{\varepsilon}_{yy} - D^{\varepsilon}_{yy} \end{vmatrix} = 0$$

$$\bar{A}_{zz} + B^{\varepsilon}_{zz} + C^{\varepsilon}_{zz} + D^{\varepsilon}_{zz} = 0.$$

Durch Einsetzen der Potentialwerte ergibt sich:

$$\begin{vmatrix} W + 2{,}7097 & -6{,}6291 \\ -6{,}6291 & W + 0{,}7097 \end{vmatrix} = 0$$

$$W^2_{xy} + 3{,}4194 \cdot W_{xy} - 42{,}0219 = 0$$

$$(25) \quad \begin{cases} W_{xy_1} = +4{,}9948 \\ W_{xy_2} = -8{,}4142 \\ W_z \;\; = +5{,}4194. \end{cases}$$

W_{xy_2} liefert für die Differenz der Eigenschwingungen einen völlig aus der Größenordnung herausfallenden Wert. Benutzt man dagegen W_{xy_1}, so erhält man:

$$W_z - W_{xy} = \Omega_{J_z} - \Omega_{J_{xy}} = \frac{m \cdot r^3}{\frac{N}{4} \cdot e^2} \left(\omega^2_{J_z} - \omega^2_{J_{xy}}\right)$$

$$\omega^2_{J_z} - \omega^2_{J_{xy}} = 5{,}38 \cdot 10^{31}.$$

Ergebnis.

Die Differenz derjenigen Eigenschwingungen des SO_4-Ions, die die Bedingung dafür bilden, daß das Gittermodell A_1 den optischen Eigenschaften genügt, beträgt:

$$\left.\begin{aligned} \omega^2_{J_z} - \omega^2_{J_x} &= 3{,}0 \cdot 10^{31} \\ \omega^2_{J_z} - \omega^2_{J_y} &= 5{,}9 \cdot 10^{31} \end{aligned}\right\} \text{mittlere Differenz: } 4{,}5 \cdot 10^{31}.$$

Die Differenz der Eigenfrequenzen des gesondert berechneten Ionenmodelles hat den Wert:

$$\omega^2_{J_z} - \omega^2_{J_{xy}} = 5{,}4 \cdot 10^{31}.$$

Beide Werte liegen zwar in derselben Größenordnung. Jedoch erscheint die Differenz, die immerhin 20% beträgt, zu hoch[1]. Es muß daraus also geschlossen werden, daß die Gitteranordnung A_1 optisch nicht zulässig ist.

Zusammenfassung.

Nach der Durchführung der vorausgegangenen Rechnung, durch welche das Modell A_1 optisch als nicht hinreichend erkannt wurde, wurde nunmehr versucht, es auch durch die Auffindung geeigneter Röntgenreflexionen abzulehnen. Es haben sich in der Tat Intensitätsverhältnisse antreffen lassen, deren quantitative Deutung durch A_1 nicht gut möglich scheint. Wenn auch — wie bereits erwähnt — die theoretischen Grundlagen einer solchen Rechnung durchaus noch unsicher sind, so ist doch hier die Abweichung so stark, daß man A_1 auch röntgenographisch ablehnen kann.

Man wird also auf alle Fälle auf eine der Anordnungen D geführt. Diese besitzen, wie auf Seite 16 angegeben, sehr viele Freiheitsgrade, so daß eine weitergehende rechnerische Verfolgung der Atomanordnung weder optisch noch röntgenographisch möglich ist. Es lassen sich lediglich die gegenseitigen Lagen der Ionen im Gitter qualitativ abschätzen. Aber schon die Tatsache allein, daß eine D-Anordnung zur Wiedergabe der empirischen Daten notwendig ist, beansprucht insofern Interesse, als das $BaSO_4$-Gitter und damit auch die Gitter der anderen in V_h^{16} kristallisierenden Substanzen wesentlich von den bisher bekannten Ionengittertypen abweichen.

Alle bekannten einfachen Ionengitter (z. B. $NaCl$, CaF_2, CaO) sind dadurch ausgezeichnet, daß die Ionen im Kristall Punktlagen ohne Freiheitsgrad einnehmen und daß weder geometrisch auf Grund des Reis-Weissenbergschen[2] Zusammengehörigkeitskriteriums noch auf Grund ihrer gegenseitigen Entfernung im Gitter eine besondere Zusammengehörigkeit bestimmter Ionen zueinander erkennbar ist. Bei Komplexionengittern (z. B. K_2PtCl_6, $CaCO_3$) wurde bisher stets gefunden, daß zwar die Ionengruppen ($PtCl_6$, CO_3) eine besondere Zusammengehörigkeit bekunden, daß aber die Schwerpunkte der Komplexionen ebenfalls Lagen ohne Freiheitsgrad einnehmen und daher wiederum ein Gitter bilden, in welchem ein herausgegriffenes Ion sich keineswegs in einer bevorzugten Lage zu einem andern Ion bzw. Komplexion befindet.

---

1) Vgl. die Übereinstimmung bei W. L. Bragg; Proc. of the Roy. Soc. **105**, 370 (1924) und C. Hermann l. c.

2) A. Reis, Zeitschr. f. Phys. **1**, 204 (1920). — K. Weissenberg, Berl. Hab.-Schrift (1925).

Bei dem vorliegenden Gittertyp — also bei jeder der möglichen D-Anordnungen — ist dies anders. Hier befinden sich nämlich die Ba-Ionen und die Schwerpunkte der SO_4-Ionen in den Spiegelebenen $(0\ 1\ 0)^{\frac{1}{4}}$ und $(0\ 1\ 0)^{\frac{3}{4}}$, sind also noch mit zwei Freiheitsgraden versehen. Hieraus allein ist schon die Möglichkeit gegeben, daß eine betrachtete SO_4-Gruppe besonders nahe an einem ganz bestimmten Ba-Ion liegt. Durch die Gittersymmetrie ist hier, im Gegensatz zu anderen Gittern, wie z. B. beim $NaCl$, nicht gefordert, daß es mehrere gleichwertig gelegene Ba-Ionen geben muß. Im Gegenteil, wenn es mehrere gäbe, dann würde eine höhere Symmetrie der Atomlagen vorhanden sein, und man könnte nicht einsehen, warum dann das diesen Atomlagen entsprechende Modell A_1 röntgenographisch und optisch versagt.

Die Tatsache, daß die Anordnung A_1 sicher auszuschließen ist, spricht also dafür, daß sich ein herausgegriffenes Ba-Ion zu einer bestimmten SO_4-Gruppe in bevorzugter Lage befindet[1]). Es hat sich also im Gitter der untersuchten Substanzen die chemische Zusammgehörigkeit gewisser Atomgruppen zueinander trotz der beim Bau von Ionengittern stets auftretenden Koordinationsbestrebungen erhalten.

Herrn Prof. P. P. Ewald sind wir für verschiedene Ratschläge, die er uns gesprächsweise gegeben hat, zu bestem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir Herrn Dr. C. Hermann, der uns durch zahlreiche wertvolle Hinweise, insbesondere bei der Berechnung der Gitterpotentiale, freundlichst unterstützte.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, aus deren Mitteln die Hochspannungsanlage beschafft worden war, sind wir ebenfalls Dank schuldig[2]).

(Eingegangen den 25. März 1926.)

---

1) Im Sinne der Weissenbergschen geometrischen Zusammengehörigkeitstheorie heißt dies, daß die »größte Mikroinsel« durch die Gruppe $BaSO_4$ gebildet wird.

2) Die Arbeit wurde im Herbst 1925 der Universität Berlin als Dissertation vorgelegt, nachdem ihr wesentliches Ergebnis in der Sitzung der Bunsengesellschaft in Darmstadt (Mai 1925) mitgeteilt worden war.

II. Thermotaxie als Problem der orientierten Kristallisation.

Von

Friedrich Rinne in Leipzig.

(Mit 3 Figuren.)

(Mitteil. a. d. Institut f. Mineral. u. Petrogr. d. Univ. Leipzig, Nr. 202.)

1.

In der pflanzen- und tierphysiologischen Literatur sind als Bezeichnungen für gesetzmäßige Orientierungen des Wachstums unter dem Einfluß äußerer Kräfte die Ausdrücke Geotropie, Heliotropie, Thermotropie, Chemotropie (in neuer Zeit in der Sprachform Geotaxie usw.) eingeführt, Benennungen, die unter dem Namen Orthotropie (bzw. Orthotaxie) zusammengefaßt werden können.

In ähnlichem Sinne sind im folgenden einige kristallographische Wachstumserscheinungen berührt und als Thermotaxie in Betracht gezogen.

2.

In allgemeiner Erwägung der Parallelisierungen von Feinbauteilen ist es nicht unwichtig, darauf hinzuweisen, daß solche regelmäßige Aggregationen bereits als Ergebnis der Kräfte im eigenen stofflichen Felde insbesondere bei den sog. flüssigen Kristallen angenommen werden können. Alle Eigenschaften dieser Gebilde lassen sich unter dem einfachsten Gesichtspunkte erklären, daß ihre Feinbauteile eine Parallelisierung nach einer molekularen Hauptbaurichtung erfahren haben. In dem Sinne besagt also der Ausdruck »flüssige Kristalle« mehr als nötig ist, wenigstens sofern man unter Kristall ein dreidimensional periodisch geordnetes System, also ein Raumgittergebilde, versteht. Der Ausdruck Parakristalle (Fastkristalle) wird der obigen Auffassung am ehesten gerecht.

Von anderen Umständen der molekularen gegenseitigen Ausrichtung verdient herausgehoben zu werden, daß manche Forscher ein parakristallines Gefüge bei den zarten Häuten von flüssigen Fettsäuren auf Wasser annehmen, und zwar eine Stellung der gestreckten Molekeln senkrecht zur Grenzfläche der Flüssigkeiten.

Lediglich durch Einwirkung von außen her wird ein parakristallines Gefüge von Molekeln im Kerreffekt, also im elektrischen Felde, erreicht. Dabei ist wohl die Bauart der Substanzen und sicherlich das Maß ihrer feinbaulichen Bewegung, also ihr Wärmegrad, wesentlich für das Verhältnis der Anzahl parallelisierter und der noch wirr zueinander lagernden Teilchen. Höhere Temperatur steht der Parallelisierung entgegen, ein niedriger Wärmegrad begünstigt also die in Rede stehende Elektrotaxie.

3.

Unter dem Ausdruck Thermotaxie ist die regelmäßige Anordnung von feinbaulichen Teilen unter dem Einfluß von Wärmeströmungen zu verstehen.

Es handelt sich beim üblichen Begriff der Wärmeströmung, wie bekannt, nicht um einen Transport von Massenteilchen, was bei den Konvektionsströmen in Flüssigkeiten und Schmelzen der Fall ist, sondern um die Fortpflanzung von Bewegungsimpulsen, also von Energie. Ist der Wärmegrad ein Ausdruck für das Maß der Teilchenbewegung um einen Mittelort, so bedeutet Wärmeströmung oder Wärmeleitung die örtlich fortschreitende Verstärkung solcher Bewegungen. Bei amorphen Stoffen geschieht das bekanntermaßen rund um einen Ausgangspunkt gleichmäßig schnell, bei geordneten Systemen in richtungsverschiedener Art mit Ausnahme der gleichfalls thermoisotropen regulären Kristalle.

Eine isothermale Frontfläche in ebener Form kann sich natürlich auch bei amorphen Stoffen bei einseitiger Richtung ausbilden, sofern z. B. dafür gesorgt wird, daß eine gleichmäßig ebenflächige Abkühlung von oben nach unten oder umgekehrt erfolgt.

Bei dem bedeutsamen Verfahren von F. Stoeber[1]) zur Erzeugung großer Einkristalle, etwa von Natriumsalpeter, wird zu dem Zweck der in einer Tiegelschale zwischen einer oberen Erhitzungs- und einer unteren Abkühlungsvorrichtung befindlichen Schmelze so gleichmäßig Wärme entzogen, daß die isotherme Frontfläche unter Wahrung horizontaler Lage durch die ganze Schmelzmasse nach oben wandert. Es entsteht dann ein einziger, dem Schalenboden in seiner Unterseite angepaßter Kristall von Natriumsalpeter, dessen Achse c in Richtung des vertikal gerichteten Wärmestroms verläuft. F. Stoeber machte des weiteren auf den Vorgang der Eisbildung auf Teichen aufmerksam, wo nach seiner Ansicht es wiederum die richtende Wirkung des Wärmestroms auf die Flüssigkeitsmoleküle ist, welche größere Eismassen mit ihrer Achse c senkrecht zur Wasseroberfläche entstehen läßt.

---

1) F. Stoeber, Künstliche Darstellung großer, fehlerfreier Kristalle. Zeitschr. f. Kristallogr. **61**, 299.

Daß ein richtender Einfluß auch noch auf fertig gebildete Kristalle ausgeübt werden kann und zwar nicht nur zufolge der fluidal ordnenden Strömungen in Lösungen und Schmelzflüssen, sondern auch mittels strömender Energien elektrischer und magnetischer Art, ist bekannt. Auch darf hier auf die gesetzmäßigen Verwachsungen verschiedenartiger Kristalle hingewiesen werden, sowie schließlich auf die richtende Kraft im Akt der trocknen Sammelkristallisation. Ob die Energie einer Wärmeströmung die Orientierung fertiger Kristalle bewirken kann, entzieht sich noch der Entscheidung.

Sicherlich bedürfen alle diese Fragen, insbesondere was das Problem der feinbaulichen Kinematik sich abkühlender Schmelzflüsse angeht, zu ihrer Beantwortung noch mancherlei Überlegungen und experimenteller Erkundungen. So seien denn auch hier die einschlägigen Äußerungen mit der durchaus nötigen Reserve getan[1 u. 2]).

4.

In obigem Sinne möchte ich mir gestatten, auf ein neues, nach meinem Dafürhalten zur Thermotaxie zu rechnendes Beispiel hinzuweisen.

Es handelt sich um das Schmelzerzeugnis von Magnesit. Der entstandene Periklas lag mir in Proben vor, die ich den Herren W. v. Oswald und J. Bronn in Hannover verdanke[3]). Man erkennt mit bloßem Auge an den unteren Teilen der aus dem Schmelzfluß erstarrten Massen oft ein parallelstrahliges oder bündeliges Gefüge mit einer Strahlrichtung ungefähr oder genau senkrecht zur Abkühlungsfläche (Fig. 1, S. 74). Wo die Periklaskristalle besonders groß (etwa 1 mm breit und bis 5 mm lang) entwickelt sind, zeigen sich ihre Spaltflächen nach dem Würfel in der Weise, daß auf den durch Bruch hergestellten Querflächen der plattigen Schmelzmassen die Spaltflächen beim Drehen um die Faserrichtung hier und da zugleich, sowie anderorts nacheinander bei kleinem Winkelbereich der

---

1) Vgl. R. Groß u. H. Möller, Kristallwachstum in röhrenförmigen Hohlräumen. Zeitschr. f. Physik **19**, 375 (1923).

2) Hinsichtlich der Terminologie sei beiläufig noch das folgende vermerkt. Orthotaxe Kristallisationen sind bei Metallen sehr verbreitet. Man erkennt z. B. bei Erstarrungen von Flußeisen, Aluminium u. a. m. oft ein Gefüge aus Kristallstrahlen, die, parallel oder bündelig, ungefähr senkrecht zu den Wänden der Gußform stehen. Die von Metallurgen in neuerer Zeit gelegentlich dafür benutzte Bezeichnung Transkristallisation ist unangebracht. Denn mit diesem von dem Physiker E. Hagenbach-Bischoff festgelegten Namen ist das Einformen (die Sammelkristallisation) bezeichnet, ein vom Genannten beim Gletschereis beobachteter Vorgang, bei dem nach Hagenbach die Substanz von kleinen Kristallen über die Grenze zu großen hinweg überkristallisiert.

3) J. Bronn, Gegenstände aus geschmolzenem Magnesit. Chemikerzeitung 1925, Nr. 151.



Fig. 1. Thermotaxis bei Periklas. Stengeliges Gefüge. Vergr. etwa 1 : 5.

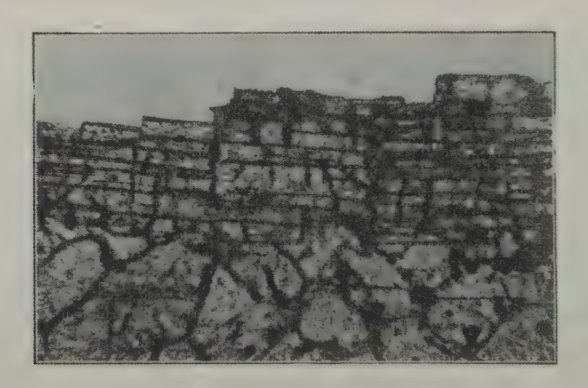


Fig. 2. Thermotaxis bei Periklas. Spaltflächen-Orientierung. Vergr. etwa 1 : 60.

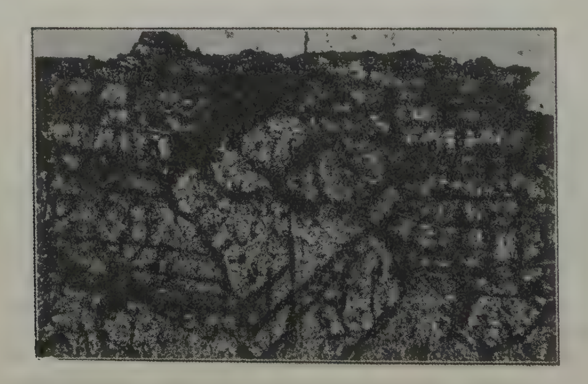


Fig. 3. Thermotaxis bei Periklas. Unterbrechung des thermotektischen Gefüges. Vergr. etwa 1 : 60.

Drehung aufglänzen. Es weist das auf eine Orientierung dieser Spaltflächen mehr oder minder angenähert senkrecht zur Abkühlungsfläche hin. Im mikroskopischen Schliffbild findet man bei solchen typischen Stücken zudem eng angeschlossen an die Abkühlungsfläche Periklaszonen mit scharfen rechtwinkligen Spaltrissen; sie erweisen durch ihren Verlauf parallel und senkrecht zum Präparatrande, daß hier eine Achse *a* in Richtung des früheren Wärmestromes steht. (Fig. 2.) Indeß kommt es vor, daß in einer solchen im allgemeinen gut orientierten Zone doch wieder Kristalle in unregelmäßiger Stellung eingelagert sind. (Fig. 3.) Weiter ab von der abkühlenden Fläche machen sich Turbuleszenzerscheinungen geltend. Der Hypoparallelismus verliert sich. Beiläufig sei dann noch das ausgeprägte skelettförmige Wachstum mit verrundeter Umrandung der in Rede stehenden Periklasmassen vermerkt. Die nähere Orientierung der gestreckten Periklaskristalle auch mittels des Ätzverfahrens zu erkunden, führte wegen der Verrundung der Ätzformen zu keinem entschiedenen Ergebnis.

5.

Die kurze Kennzeichnung der vorliegenden Stengelperiklase erscheint insbesondere insofern angebracht, als hier die Ausrichtung an einem Material vorliegt, das im kristallisierten Zustande keine bevorzugte Richtung der Wärmeleitung besitzt; die Wärmeleitungsfläche ist beim Periklas als regulär kristallisierendem Stoff eine Kugel. Dadurch wird die Wirksamkeit einer Richtkraft auf die Molekeln der MgO-Schmelze wahrscheinlich gemacht. Man könnte vielleicht an die Bildung von Atomreihungen mit abwechselnden Mg- und O-Atomen denken, die sich unter dem Einfluß der Wärmeströmung mit ihrer Längsrichtung senkrecht zur abkühlenden Fläche parallelisieren und als Markierungen der späteren Richtung *a* beim kristallinen Zusammenschluß das beschriebene Ergebnis mit sich bringen.

Eingegangen am 6. April 1926.

III. Ein graphischer Projektions-Transporteur.

Von

Siegfried Rösch in Leipzig.

Mitteil. aus d. Institut für Mineralogie u. Petrographie d. Univ. Leipzig, Nr. 205.

(Mit 1 Tafel.)

In der Kristallographie sind zur Darstellung der Kugeloberfläche in der Ebene eingeführt die gnomonische, stereographische, Linear-, orthographische, Reflex-, Winkel-, flächentreue (Lambertsche) Projektion. Alle Genannten, außer der Linearprojektion, sind in der üblichen Form der Polarprojektion azimutgetreu; letzteres gilt auch von der Linearprojektion, wenn man als Azimut bei ihr die Richtung der durch den Mittelpunkt der Projektionsebene gehenden Normalen auf die Projektionsgerade ansieht. Dies möge hier geschehen.

Man verwendet die verschiedenen Projektionen jeweils nach ihrer Eignung zu bestimmten Zwecken, z. B. die gnomonische im Zusammenhang mit der zweikreisigen Messung zur graphischen Kristallberechnung, die orthographische als Abbild des konoskopischen Gesichtsfeldes, die Reflexprojektion zur Auswertung von Röntgenogrammen und Reflektogrammen. Dabei wünscht man oftmals den Übergang von einer Projektionsart zur andern vorzunehmen, wozu eine Reihe von Hilfsmitteln in Form von mechanischen Transporteuren, graphischen Methoden, Reduktionsmaßstäben und Zahlentabellen zur Verfügung steht.

Wenn hier neuerdings ein derartiges nomographisches Hilfsmittel vorgelegt wird, so geschieht dies deshalb, weil es sich sowohl durch Einfachheit und Übersichtlichkeit als durch Vielseitigkeit vor manchem der anderen auszeichnet.

Die graphische Tabelle (s. Tafel 1) stellt für einen Quadranten zunächst durch Strahlen von einem Punkt aus die Azimutwinkel von Grad zu Grad dar, deren Zahlenwerte auf einem Kreisbogen von 10 cm Radius (»Winkelprojektion«) abzulesen sind. Neben diesem Meridianwinkel φ ist zur eindeutigen Kennzeichnung eines Kugelpunktes noch der Poldistanzwinkel ϱ anzugeben, der in der Projektionsebene durch die Zentraldistanz d versinnbildlicht ist; diese Zentraldistanzen sind für die einzelnen Projektionsarten die kennzeichnenden Größen.

1. Gnomonische Projektion. Die Zentraldistanz hat den Wert $d = r \cdot \operatorname{tg} \varrho$. Es ist in der Kristallographie üblich, dem Grundkreis hierbei einen Radius von $r = 5$ cm zu geben; dieser Kreis ist in der Tafel als Viertelkreis angedeutet; auf seiner horizontalen Poltangente können die d-Werte zu jeder Poldistanz ϱ abgelesen werden.

2. Stereographische Projektion. Für diese Projektion wurde ein Grundkreis von 10 cm Radius zugrunde gelegt, was dem üblichen Format des Wulffschen Netzes entspricht. Auch hier ist an der horizontalen Poltangente eine der Gleichung $d = r \cdot \operatorname{tg} \varrho/2$ entsprechende Skala angebracht.

3. Bei der Reflexprojektion sind zwei sich ergänzende Arten zu unterscheiden:

a) Die in der Röntgenographie auftretende »Röntgenprojektion« mit dem Gesetz $d = r \cdot \operatorname{tg} 2\alpha = - r \cdot \operatorname{tg} 2\varrho$ $(\alpha = 90^\circ - \varrho)$, wobei der Primärstrahl nach dem Durchdringen des Kristalls erst die Projektionsebene trifft[1], und

b) die bei Reflektogrammen von Oberflächen-Reflexen[2] sich ergebende Form mit $d = r \cdot \operatorname{tg} 2\varrho$, wo die Projektionsebene von den vom Kristall rückwärts reflektierten Strahlen erreicht wird.

Beide Arten haben in der Tafel ihre Skalen an der oberen und rechten Umrandung, und man erhält für jeden gewünschten Abstand r Kristall-Projektionsebene (links abzulesen) den d-Wert als horizontale Strecke vom linken Rand.

4. Für die Linearprojektion ist der Abstand der Projektionsgeraden vom Zentrum durch die Beziehung $d = r \cdot \operatorname{ctg} \varrho$ gegeben; sie steht also in naher Beziehung zur gnomonischen Projektion, und ist auch in der Tafel auf der gleichen Horizontalgeraden mit dieser verzeichnet, benutzbar durch eine zur gnomonischen komplementären Skala (eingeklammerte Zahlen).

5. Winkelprojektion[3]. Die Zentraldistanzen sind den Winkeln ϱ unmittelbar proportional: $d = r \cdot \operatorname{arc} \varrho$. Man muß also, will man die Entfernung graphisch der Tafel entnehmen, sie auf der Peripherie des 10 cm-Kreises abgreifen.

6. Orthographische Projektion[4]. Hier ist $d = r \cdot \sin \varrho$, man wird die Strecken d graphisch am einfachsten als Kreissehnen abgreifen.

---

1) Über die Transformation aus dieser in gnomonische Projektion, s. z. B. F. Rinne, Ber. d. sächs. Akad. **67**, 1915.

2) Siehe S. Rösch, Centralbl. f. Min. 1925 A., S. 336.

3) V. Goldschmidt, Zeitschr. f. Krist. **36**, 388 (1902).

4) Siehe z. B. F. E. Wright, Petrogr.-micr. Research, 1911, und H. Tertsch, Zeitschrift f. Krist. **53**, 551 (1914).

Dies geschieht im 10 cm-Kreis, wobei die Sehnen immer horizontal vom linken Tafelrand bis zur Kreisperipherie für die betreffende Winkelzahl ϱ genommen werden.

7. Nahe verwandt mit der letztgenannten ist die von Tertsch[1]) in die Kristallographie eingeführte flächentreue oder Lambertsche Projektion. Es ist hier $d = r \cdot \sin \varrho/2$, das Abgreifen der Strecken geschieht genau wie vorhin auf horizontalen Sehnen des 10 cm-Kreises, nur mit entsprechend geänderter Skala (eingeklammerte Zahlen). Der Radius der für diese Projektion gedachten Einheitskugel ist aber natürlich $r = 5$ cm.

Man sieht somit, daß man alle kristallographisch wichtigen Projektionsarten in einfacher Weise in der Tafel vereinigt hat, und sie bequem zu allen vorkommenden Umzeichnungen benutzen kann.

Eingegangen den 6. April 1926.

1) H. Tertsch, l. c.

IV. Über das Raumgitter und die Doppelbrechung des Kalomel.

Von

H. Mark und J. Steinbach in Berlin-Dahlem.

(Mit 2 Textfiguren.)

Erster Teil.

Überprüfung der Struktur von Kalomel.

Einleitung.

Die Berechnung der optischen Eigenschaften eines Gitters wurde bisher in einigen Fällen mit Erfolg durchgeführt[1]). In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, für ein möglichst einfaches und stark doppelbrechendes Gitter diese Berechnung für die verschiedenen, von der Bornschen Theorie zugelassenen Möglichkeiten zu geben. Das Kalomel wurde als Beispiel gewählt, da in ihm die Ionen isoliert sind und verhältnismäßig weit auseinander liegen, während z. B. im $CaCO_3$ das Ion CO_3 eine wesentlich kompliziertere Berechnung erfordern würde.

Im ersten Teil der Arbeit wurde danach getrachtet, durch Drehdiagramme und Lauediagramme die von Mauguin und Hylleraas angegebene Struktur zu überprüfen. Es wurde eine weitgehende Bestätigung ihrer Angaben gefunden.

Im zweiten Teil wurde unter Zugrundelegung dieser Atomanordnung die Doppelbrechung berechnet. Es zeigt sich, daß man durch geeignete Wahl der Zahl der Dispersionselektronen sowohl die Doppelbrechung als auch die Dispersion in dem bisher gemessenen Gebiet befriedigend wiedergeben kann.

Die Struktur von Hg_2Cl_2 (Kalomel).

Kalomel (Hg_2Cl_2) kristallisiert nach P. Groth[2]) ditetragonal-bipyramidal mit dem Achsenverhältnis $c : a = 1,736$, seine Dichte wird im Mittel

---

1) W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. A **105**, 370 (1924). — C. Hermann, Zeitschr f. Physik **16**, 103 (1923). — E. Hylleraas, Physik. Zeitschr. **26**, 811 (1925).

2) P. Groth, Chem. Kristallogr. **1**, 1906.

zu 6,97 angegeben. Die erste Raumgitterbestimmung des Kalomel stammt von Ch. Mauguin[1]). Er fand folgende Atomanordnung:

Cl:	$0\,0\,0$	$\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$	$0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$
	$0\,0\,\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}\,0\,\frac{3}{4}$	$0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$
Hg:	$0\,0\,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\,0\,0$	$0\,\frac{1}{2}\,0$	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$
	$0\,0\,\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4}$	$0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}$.

Es befinden sich also in dem von ihm angegebenen Elementarkörper 8 *Hg*- und 8 *Cl*-Atome. Das Gitter ist flächenzentriert. Als Identitätsabstände findet er für die *a*- und *c*-Achse die Werte:

$$a = 6{,}3 \text{ Å}$$
$$c = 10{,}9 \text{ Å}.$$

Eine Raumgruppe gibt Mauguin nicht an.

Unter Benutzung schön ausgebildeter, natürlicher Kalomelkristalle wurde eine Nachprüfung des angegebenen Raumgitters durchgeführt, wobei besonderer Wert auf eine unabhängige Vermessung der Identitätsperioden in den wichtigsten kristallographischen Richtungen gelegt wurde.

I. Bestimmung des Elementarkörpers und der Translationsgruppe.

Zur Bestimmung des Elementarkörpers wurden zunächst seine Kanten nach der Drehkristallmethode vermessen, und zwar wurde um drei verschiedene Achsen gedreht: um die *c*-Achse, die *a*-Achse und die (110)-Richtung. Die gefundenen Werte sind in den folgenden Tabellen angegeben — jedoch sei noch folgendes dazu bemerkt:

Tabelle I.

Drehdiagramm um die *c*-Achse.

$2e$	$\operatorname{tg}\mu$	$\sin\mu$	J
7,55	0,133	0,131	10,90
24,6	0,430	0,396	10,88
35,4	0,619	0,526	10,90
50,2	0,880	0,661	10,89
		Mittel:	10,89

Tabelle II.

Drehdiagramm um die *a*-Achse.

$2e$	$\operatorname{tg}\mu$	$\sin\mu$	J
13,4	0,234	0,228	6,31
27,3	0,477	0,448	6,36
		Mittel:	6,335

1) Ch. Mauguin, C. R. **178**, 1913—16, 1924.

Die Aufnahmen wurden in einer zylindrischen Debye-Scherrer-Kamera mit einem Durchmesser von $2r = 57{,}2$ mm gemacht und zwar mit Zn-K_α-Strahlung, die eine Wellenlänge $\lambda = 1{,}435$ Å besitzt. Die Beziehungen, welche zwischen dem Schichtlinienabstand »$2e$« und dem Identitätsabstand »J« bestehen, sind durch die Polanyi-Weißenbergschen Formeln gegeben, die man in unserem einfachen Fall (Drehachse parallel der Zylinderachse) schreiben kann[1]):

$$(a) \qquad \operatorname{tg} \mu_i = \frac{e_i}{r}$$

$$(b) \qquad J = \frac{i \cdot \lambda}{\sin \mu_i}$$

wo unter »μ_i« der Winkel gemeint ist, unter dem man vom Kristall aus die Schichtlinien sieht (und zwar die i-ten), λ die benutzte Wellenlänge und »J« den gefundenen Identitätsabstand auf der entsprechenden Drehachse angibt.

Um die Translationsgruppe festzustellen, wurde noch besonders um die Flächendiagonale der Basis, um die (110)-Richtung, gedreht. Die Werte findet man in Tabelle III.

Tabelle III.

Drehdiagramm um die (110)-Richtung.

$2e$	tg μ	sin μ	J
19,3	0,346	0,326	4,48
48,5	0,856	0,651	4,43
		Mittel:	4,445

Da aber $\sqrt{2} \cdot 4{,}45 = 6{,}3$ ist, ist damit bewiesen, daß die Basis flächenzentriert ist. Man wird also, um einen kleineren Elementarkörper zu bekommen, die (110)-Richtung als a-Achse nehmen und hat sodann:

$$a = 4{,}45 \text{ Å}$$
$$c = 10{,}89 \text{ Å}.$$

Bei dieser Orientierung der Achsen bestehen für die Translationsgruppe noch die beiden Möglichkeiten Γ_t und Γ_t'. Um zwischen ihnen zu entscheiden, wurde eine Schichtlinienaufnahme um die Richtung (111) — indiziert in bezug auf das gedrehte Achsenkreuz, das den verkleinerten Elementarkörper liefert — gemacht, deren Ergebnis in Tabelle IV enthalten ist.

1) Siehe z. B. H. W. Gonell u. H. Mark, Zeitschr. f. physik. Chemie **107**, 181 (1923).

Tabelle IV.

Drehdiagramm um ⟨111⟩ (mit *Cu*-Strahlung).

$2e$	$\operatorname{tg}\mu$	$\sin\mu$	J
13,95	0,252	0,244	6,30
32,5	0,568	0,494	6,24
61,8	1,085	0,735	6,28
		Mittel:	6,27

Man sieht aus dem Vergleich des gefundenen Werts mit dem aus den Achsen folgenden Wert $d = 12{,}52$, daß in der Mitte der Raumdiagonale ein mit dem Eckpunkt translatorisch identischer Punkt sich befindet; es liegt also Γ_t' vor.

II. Bestimmung der Molekülzahl der Basis.

Zur Bestimmung der Molekülzahl in der Basis wurde für die Dichte ein Mittelwert der ziemlich voneinander abweichenden Bestimmungen gewählt, nämlich 6,97[1]. Mit diesem Wert und den Atomgewichten von *Hg* und *Cl* ergibt sich die Zahl der Basismoleküle aus:

$$X = \frac{\text{Dichte}}{\text{Mol.-Gew.}} \cdot \frac{\text{Zellvolumen}}{1{,}64 \cdot 10} = \frac{6{,}97}{236} \cdot \frac{222}{1{,}64} = 3{,}99 \approx 4\,.$$

In der Basiszelle befinden sich also 4 Moleküle *HgCl*, d. h. je 4 *Hg*- und *Cl*-Atome.

III. Bestimmung der Raumgruppe und der Atomlagen.

Die Auswertung aller Diagramme diente zur Bestimmung der Raumgruppe. Mit Hilfe der quadratischen Form, die für Kalomel mit *Zn*-Strahlung lautet:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}0259\ (h^2 + k^2) + 0{,}0043\ l^2,$$

wurden die Diagramme vermessen. Es folgen nun in den Tabellen die gewonnenen Werte.

Tabelle V.

Drehdiagramm um die c-Achse — Äquator: $l = 0$.

$\vartheta/2$	$\sin\vartheta/2$ beob.	$\sin\vartheta/2$ ber.	(H)	Intensität
13° 30′	0,230	0,228	110	s. st.
19° 12′	0,329	0,322	200	m. st.
27° 12′	0,457	0,455	220	st.

1) P. Groth, l. c.

Tabelle V (Fortsetzung).

$\vartheta/2$	sin $\vartheta/2$ beob.	sin $\vartheta/2$ ber.	(H)	Intensität
30° 54′	0,513	0,509	310	m. st.
40° 38′	0,649	0,644	400	s. s. schw.
43° 0′	0,682	0,683	330	m. st.
46° 9′	0,721	0,720	420	m. st.
55° 12′	0,821	0,821	510	schw.
65° 0′	0,906	0,910	440	schw.
69° 0′	0,934	0,938	530	schw.

Man sieht bereits, daß nur Punkte mit gerader Indexsumme auftreten.

Tabelle VI.

Drehdiagramm um die c-Achse — 1. Schichtlinie: $l = 1$
$\cos \mu = 0{,}991$

α	sin $\vartheta/2$ beob.	sin $\vartheta/2$ ber.	(H)	Intensität
19° 24′	0,180	0,173	101	st.
43° 24′	0,375	0,376	211	m. st.
72°	0,589	0,583	321	m. st.
83° 46′	0,669	0,669	411	s. s. schw.
108°	0,807	0,807	431 501	schw.

Die zweite Schichtlinie fehlt, ist ausgelöscht.

Tabelle VII.

Drehdiagramm um die c-Achse — 3. Schichtlinie: $l = 3$
$\cos \mu = 0{,}917.$

α	sin $\vartheta/2$ beob.	sin $\vartheta/2$ ber.	(H)	Intensität
16°	0,254	0,254	103	s. s. schw.
44°	0,413	0,410	213	s. schw.
75° 48′	0,623	0,613	323	s. schw.
114°	0,829	0,827	433	s. schw.

Tabelle VIII.

Drehdiagramm um die c-Achse — 4. Schichtlinie: $l = 4$
$\cos \mu = 0{,}850$.

α	sin $\vartheta/2$ beob.	sin $\vartheta/2$ ber.	(H)	Intensität
28°	0,352	0,347	114	schw.
40° 30′	0,420	0,415	204	s. schw.
58° 36′	0,528	0,525	224	m. st.
66°	0,572	0,573	314	schw.
86° 36′	0,689	0,695	404	s. s. schw.
94°	0,728	0,731	334	schw.
100° 36′	0,760	0,766	424	schw.
124°	0,859	0,862	514	s. schw.

Tabelle IX.

Drehdiagramm um die c-Achse — 5. Schichtlinie: $l = 5$
$\cos \mu = 0{,}750$.

α	sin $\vartheta/2$ beob.	sin $\vartheta/2$ ber.	(H)	Intensität
14° 24′	0,367	0,363	105	schw.
48° 30′	0,501	0,487	215	m. st.
82° 6′	0,668	0,667	325	m. schw.
130° 30′	0,862	0,861	435	m. schw.

Ein Überblick zeigt, daß nur Linien mit $(H) = 2 \cdot i$ auftreten. Der Äquator und die vierte Schichtlinie sind ziemlich stark mit Punkten besetzt, die zweite Schichtlinie fehlt völlig und die dritte zeigt sehr geringe Intensität.

In gleicher Weise folgen nun die Tabellen für die Aufnahmen, bei denen um die (110)-Achse, um die jetzige a-Achse, gedreht wurde.

Tabelle X.

Drehdiagramm um die a-Achse — Äquator: $h = 0$ (oder $k = 0$).

$\vartheta/2$	sin $\vartheta/2$ beob.	sin $\vartheta/2$ ber.	(H)	Intensität
18° 54′	0,324	0,322	020	st.
29° 30′	0,492	0,487	031	} m. st.
		0,486	017	
31° 48′	0,527	0,521	033	s. schw.
36°	0,587	0,584	035	s. s. schw.
40° 36′	0,651	0,644	040	schw.
44° 24′	0,700	0,695	044	schw.

Tabelle XI.

Drehdiagramm um die a-Achse — 1. Schichtlinie: $h = 1$
$\cos \mu = 0{,}945$.

α	sin $\vartheta/2$ beob.	sin $\vartheta/2$ ber.	(H)	Intensität
18°	0,225	0,227	110	s. st.
39° 24′	0,366	0,366	121 105	st.
56°	0,486	0,487 0,486	125 107	s. schw.
60°	0,513	0,509	130	m. st.
68° 48′	0,574	0,572 0,573	128 134	m. st.
84°	0,673	0,667 0,676	141 142	s. s. schw.
88°	0,695	0,692	143 129 1110	s. s. schw.
96°	0,735	0,731	138	m. st.

Tabelle XII.

Drehdiagramm um die a-Achse — 2. Schichtlinie: $h = 2$
$\cos \mu = 0{,}760$.

α	sin $\vartheta/2$ beob.	sin $\vartheta/2$ ber.	(H)	Intensität
14° 30′	0,363	0,366	211	st.
30° 30′	0,417	0,410	213	s. s. schw.
39°	0,453	0,455	220	st.
47°	0,491	0,487	215	s. schw.
53° 36′	0,523	0,525	224	m. st.
64° 30′	0,580	0,584	231	schw.
83°	0,672	0,667	235	schw.
88° 48′	0,701	0,695	228	schw.
93° 12′	0,722	0,720	240	schw.
103° 48′	0,768	0,766	244	schw.

An Hand des Materials gelingt nun die Raumgruppenbestimmung. (Siehe: P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, S. 501.) Man hat vorerst zu entscheiden, ob auftreten:

A) alle ditetragonalen Bipyramiden mit normalem R,

B) die ditetragonalen Bipyramiden nur mit $R = d$ und doppelter Belastung, wenn die Indexsumme $= 2i$ ist, sonst $R = d/2$ und einfacher Belastung.

Der Fall A kann jedoch sogleich ausgeschlossen werden, da offenbar nur Pyramiden mit gerader Indexsumme auftreten, alle ungeraden fehlen und die Vollständigkeitsbedingung nicht erfüllt ist. Wir haben es also mit dem Fall B zu tun. Dieser zeigt folgende zwei Möglichkeiten:

1. Basis mit $R = c/2$ und achtfacher Belastung, Deuteroprismen mit $R = a/2$ und vierfacher Belastung.

2. Basis mit $R = c/4$ und vierfacher Belastung, Deuteroprismen mit $R = a/2$ und vierfacher Belastung.

Die zweite Schichtlinie ist nun im Drehdiagramm um die c-Achse überhaupt nicht vorhanden und im Diagramm um die a-Achse als Drehachse treten ebenfalls keine Punkte auf, die von der Form $(hk2)$ sind. Dagegen treten solche ziemlich zahlreich auf, die mit $(hk4)$ zu indizieren sind. Daraus muß man scheinbar schließen, daß die zweite Ordnung bezüglich der c-Achse ausgelöscht ist und somit Ebenen im Abstande $c/4$ auftreten, d. h. $R = c/4$.

Durch (200), (400) ist die Bedingung erfüllt, daß Deuteroprismen mit $R = a/2$ auftreten.

Die Bedingung 2 wird somit als erfüllt angesehen und man kommt nun bereits zur Entscheidung über zwei Raumgruppen als weitere zwei Möglichkeiten bei Erfüllung von 2. Es sollen auftreten:

a) Deuteropyramiden mit $R = d$ und vierfacher Belastung, wenn die Indexsumme $= 2i$ ist, sonst mit $R = d/2$ und doppelter Belastung ... D_{4h}^{19},

b) Deuteropyramiden mit $R = d/2$ und doppelter Belastung ... D_{4h}^{20}.

Deuteropyramiden haben die Form $(h0l)$. Folgende Diagrammpunkte dieser Art treten auf:

101 303 404 103 105 107 204 305.

Mit dem Erscheinen dieser Pyramiden ist die Bedingung a) erfüllt und zwar durch:

101	103	105	107	305	der erste Teil,
				204	der zweite Teil.

Damit ist man zur Raumgruppe D_{4h}^{19} gelangt. In ihr gibt es für vier äquivalente Punkte folgende Punktlagen[1]):

$$(c) \quad \tfrac{1}{2}\,0\,0 \qquad 0\,\tfrac{1}{2}\,0 \qquad \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2} \qquad 0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}$$
$$(d) \quad \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{4} \qquad 0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4} \qquad \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{3}{4} \qquad 0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4}.$$

Man kann nun entweder die vier Hg-Atome in die Lage (c) bringen und die Cl-Atome in die Lage (d) oder umgekehrt. Das wären also zwei mögliche Konfigurationen, über die nunmehr zu entscheiden ist.

---

1) R. W. C. Wyckoff, The Analytical Expression of the Results of the Theorie of Space-Groups.

Die Entscheidung trifft man mit Hilfe des »Strukturfaktors«. Der Vergleich zwischen berechneter und beobachteter Intensität erlaubt ein Urteil über die Richtigkeit der Punktanordnung.

Die Intensität eines abgebeugten Röntgenstrahls ist in der Hauptsache — abgesehen vom Debyeschen Wärmefaktor — ein Produkt von drei Faktoren,

1. des eigentlichen Strukturfaktors »S«[1]). Befinden sich die S-Basisatome an den Punkten:

$$\mathfrak{r}_k = \varrho_1^k \cdot \mathfrak{a}_1 + \varrho_2^k \cdot \mathfrak{a}_2 + \varrho_3^k \cdot \mathfrak{a}_3 \qquad (k = 1, \ldots, s),$$

so wird die resultierende komplexe Amplitude der von ihnen ausgesandten Kugelwellen gegeben sein durch:

$$S_{h_1 h_2 h_3} = \sum_1^s k \cdot A^k \cdot e^{2\pi i (\varrho_1^k \cdot h_1 + \varrho_2^k \cdot h_2 + \varrho_3^k \cdot h_3)},$$

wo A^k die Amplitude des einzelnen Atoms bedeutet und proportional der Elektronenzahl des einfach jonisierten Atoms angenommen wird, und $(h_1 h_2 h_3)$ die Millerschen Indizes der in Betracht gezogenen Ebene bedeuten. Die Intensität ist proportional $A^k \cdot \overline{A^k}$, d. h. proportional dem Quadrat des absoluten Betrages von A^k.

2. des Polarisationsfaktors. Auch bei unpolarisierter Primärstrahlung wird die Sekundärstrahlung polarisiert sein. Der Polarisationsfaktor ist proportional der Funktion $1 + \cos^2 \vartheta$, wo ϑ den Ablenkungswinkel gegen den Primärstrahl hezeichnet;

3. des Lorentzfaktors, der für monochromatisches Licht von Debye[2]) zu: $\frac{1}{H^2} \cdot \frac{1}{\cos \vartheta/2}$ bestimmt wurde, wo $H^2 = h^2 + k^2 + l^2/\gamma^2$ nach der Braggschen Formel proportional zu $\sin^2 \vartheta/2$ wird.

Die Gesamtintensität wird somit proportional zu:

$$|S|^2 \cdot (1 + \cos^2 \vartheta) \cdot \frac{1}{\sin^2 \vartheta/2 \cdot \cos \vartheta/2} = |S|^2 \cdot F^2.$$

Gang der Intensitätsbestimmung. Die Ebene $(h_1 h_2 h_3)$ habe den Reflexionswinkel $\vartheta/2$, der aus der Braggschen Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2a \cdot \sin \vartheta/2 \cdot \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2/\gamma^2}}$$

berechnet wird. Diesen Wert setzt man in die Funktion F ein. Daraufhin bestimmt man S_{hkl} für die gewählte Atomanordnung und bildet $F^2 \cdot S^2$.

1) Siehe z. B.: P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, 1924.

2) P. Debye, Physik. Zeitschr. **19**, 481 (1918).

Die Größe der Intensitäten ist für einige ausgewählte Netzebenen und für die Anordnungen: *Hg* in (*c*) und *Cl* in (*d*) oder umgekehrt in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle XIII.

Einheit willkürlich.

(*H*)	Int. ber.	Int. beob.
110	100,0	s. st.
200	41,5	m. st.
220	17,7	st.
211	0	m. st.
224	13,0	m. st.
101	0	st.
321	0	m. st.
215	0	m. st.

Man sieht aus der Tabelle, daß nach dieser Atomanordnung die erste und fünfte Schichtlinie fehlen müßten. Das tun sie aber nicht. Also kann die gefundene Punktlage nicht richtig sein. Da aber in dieser Raumgruppe weiter keine Anordnungsmöglichkeiten vorliegen, muß die wahre Raumgruppe eine andere sein. Nun wurde aus der völligen Auslöschung der zweiten Schichtlinie auf die Erfüllung der Bedingung (*B*, 2) geschlossen. Es besteht jedoch noch folgende Möglichkeit. Das Verschwinden der zweiten Ordnung braucht nicht raumgruppenmäßig bedingt zu sein, sondern kann eine Folge einer Struktur mit Parameter sein, der zufällig einen solchen Wert hat, daß er die zweite Ordnung zum Verschwinden bringt. Dann aber wird man auf die Bedingung (*B*, 1, *a*) geführt und zur Raumgruppe D_{4h}^{17}.

Diese Gruppe erlaubt folgende drei Punktanordnungen[1]:

(*c*)	$\frac{1}{2}\,0\,0$	$0\,\frac{1}{2}\,0$	$\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$	$0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$
(*d*)	$\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{4}$	$0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}\,0\,\frac{3}{4}$	$0\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}$
(*e*)	$0\,0\,u$	$0\,0\,\overline{u}$	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}-u$	$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}+u.$

Die möglichen Lagen (*c*) und (*d*) sind dieselben wie in D_{4h}^{19}, in (*e*). jedoch hat man eine Struktur mit Parameter vor sich. Der beste Wert von »*u*« muß durch Probieren gefunden werden. Er muß die bestmögliche Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter Intensität geben. Man hat nun sieben Möglichkeiten für die Unterbringung der acht Atome in der Basiszelle und zwar:

1) R. W. G. Wyckoff, l. c.

	1	2	3	4	5	6	7
Hg in	*c*	*d*	*c*	*e*	*d*	*e*	*e*
Cl in	*d*	*c*	*e*	*c*	*e*	*d*	*e*.

Die ersten beiden sind mit der Ablehnung von D_{4h}^{19} abgetan. Es bleiben also noch fünf weitere Anordnungen auszuwerten. Tut man das, so kann man als Ergebnis folgende Tabelle aufstellen; unter »7« sei folgende spezielle Anordnung verstanden:

$$\begin{array}{lllll} Hg: & 0\,0\,0 & 0\,0\,\tfrac{1}{4} & \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2} & \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4} \\ Cl: & 0\,0\,\tfrac{1}{2} & 0\,0\,\tfrac{3}{4} & \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0 & \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4} \end{array}$$

d. h. es ist $u = v = \frac{1}{8}$ gesetzt, und zwar ist nur durch diesen Wert der Parameter die völlige Auslöschung der Linien zweiter Ordnung gegeben. Hierbei bedeuten $2u$ und $2v$ die Abstände benachbarter *Hg*- bzw. *Cl*-Atome auf der *c*-Achse und »7« geht aus (*e*) hervor durch Verschiebung des Koordinatenursprungs um $0\ 0\ \frac{1}{8}$.

Tabelle XIV.

(*H*)	Intensität beob.	Intensität berechnet für				
		3	4	5	6	7
110	s. st.	33	33	33	33	100
200	m. st.	41,5	41,5	41,5	41,5	41,5
220	st.	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7
211	m. st.	0,5	9,8	0,5	9,8	5,8
224	m. st.	13	13	13	13	13
101	st.	3,0	59,7	3,0	59,7	35,8
321	m. st.	0,2	3,5	0,2	3,5	2,1
215	m. st.	0,3	5,1	0,3	5,1	3,1

Man sieht, daß Nr. 4, 6, 7 die beste Übereinstimmung geben, und da die Bedingung $J_{110} > J_{200}$ oder J_{220} gegeben ist, erfüllt Nr. 7 die Anforderung am besten. Das Intensitätsverhältnis von J_{200} und J_{220} ist umgekehrt — läßt sich jedoch durch keine Parametervariation verändern oder gar umkehren.

Es wurde versucht, an Extremwerten ein Bild für die Intensitätsänderung bei Parameteränderung zu bekommen. Man kann sehen, daß für *Hg* mit $u = \frac{1}{4}$, *Cl* mit $v = \frac{1}{8}$ die zweite Ordnung die bei weitem intensivste geworden ist, daß überhaupt alle bezüglich h_3 geraden Ordnungen stark auftreten, die ungeraden schwach. Für *Hg* mit $u = \frac{1}{8}$ und *Cl* mit $v = \frac{1}{4}$ verhält sich alles umgekehrt. Die geraden Ordnungen sind schwächer und die ungeraden stärker. Die zweite Ordnung tritt so schwach auf, daß sie gerade noch festgestellt werden könnte. Die

Intensitäten sind im allgemeinen mit den geforderten in Übereinstimmung und man kann sagen, daß eine Anordnung mit Hg mit $u = \frac{1}{8}$ und Cl mit $\frac{1}{8} < v < \frac{1}{4}$ die wahrscheinlichste ist. Die Intensitätsbeobachtungen reichen aber nicht zu einer eindeutigen Entscheidung. Vielleicht käme auch eine kleine Abweichung für die Hg-Punktlagen vom Parameterwert

Fig. 1.

$u = \frac{1}{8}$ in Frage. Fig. 1 zeigt die gefundene Struktur, die mit der von Mauguin angegebenen übereinstimmt.

Außer Drehdiagrammen wurden noch Laue-Aufnahmen um eine zweizählige Achse aufgenommen, die mit der oben angegebenen Struktur in Übereinstimmung gefunden wurden.

Zweiter Teil.

Berechnung der Doppelbrechung von Hg_2Cl_2.

Die Bornsche Theorie[1]) kann nur durchgeführt werden unter gewissen vereinfachenden Annahmen, die z. T. in der Unsicherheit über die Konstitution der Atome, z. T. in der Schwierigkeit der rechnerischen Durchführung begründet sind. Hierher gehört auch die Ungewißheit darüber, welchen Anteil an der Doppelbrechung man der Anisotropie des Gitters und welchen man der Anisotropie der Atome zuzuschreiben hat. Im folgenden wird vorerst Isotropie der Ionen angenommen und nachträglich der Grad von Anisotropie eingeführt, der Rechnung und Beobachtung in beste Übereinstimmung bringt.

Vereinfachungen. Für die optischen Eigenschaften eines Körpers sind vor allem seine locker gebundenen, sog. Resonanzelektronen ver-

1) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes (Dynamik der Kristallgitter). 1915 und 1923.

antwortlich zu machen, die sich auf den äußersten Atombahnen bewegen, und deren Eigenschwingungen in der Nähe des Bereichs des sichtbaren Lichtes liegen. Es wird also darauf ankommen, über ihre Zahl und ihre Verteilung auf beide Atomarten einen Überblick zu gewinnen. Hierbei fragt es sich zuerst, ob man es mit heteropolarer oder homöopolarer Bindung zu tun hat, d. h. ob man jedes für die auftretenden Schwingungen verantwortliche Elektron einem einzigen bestimmten Atom zuordnen kann oder nicht. Im letzten Falle wäre es also möglich, daß die Schwingungszentren der Resonanzelektronen irgendwie zwischen Anionen und Kationen verteilt wären, und daß die Elektronen Bahnen beschrieben, die sie sowohl ums Kation als auch ums Anion führten. Die röntgenographisch festgelegten Atomschwerpunkte wären dann nicht mehr als Schwingungsmittelpunkte anzusehen. Demgegenüber wird bei der heteropolaren Bindung jedem Elektron ein im Atomschwerpunkt liegendes Schwingungszentrum zugeschrieben, und die Unsicherheit über die Lage der Bahnen fällt weg. Aus diesem Grunde wird die heteropolare Bindung für die Rechnung bevorzugt.

Die Gitterpunkte seien auf folgende Art besetzt: Im Punkte selber ruht eine positive bzw. negative Ladung der Größe $(N_\varkappa + 1) \cdot e$ bzw. $(N_\alpha - 1) \cdot e$. Außerdem sind sämtliche Resonanzelektronen zu einem punktförmigen Resonator zusammengefaßt, der eine $N_\varkappa$- bzw. N_α-fache Ladung und Masse besitzt, und dessen Schwerpunkt mit dem Ionenschwerpunkt zusammenfällt.

Unter diesen Annahmen soll weiterhin die Rechnung durchgeführt werden. Dabei bleiben noch zwei Möglichkeiten offen. Nämlich der Fall:

a) Die Resonanzelektronen des Quecksilbers sind so fest an ihr Ion gebunden, daß sie auf die Brechung ohne Einfluß bleiben. Man setzt $N_k = 0$.

b) Sowohl die Quecksilber- als auch die Chlorelektronen werden vom einfallenden Licht genügend erregt, um den Schwingungszustand des Gitters zu bedingen.

Die zweite Möglichkeit schließt die erste ein, und der Hauptteil der Rechnung ist beiden gemeinsam.

I. Gitter und Koordinatensystem.

Das Gitter des Kalomel gehört der tetragonal-holoedrischen Klasse (Raumgruppe D_{4h}^{17}) an und hat das Achsenverhältnis $c : a = \gamma = \sqrt{6}$. ($c = 10{,}9$ Å und $a = 4{,}45$ Å.) In der Elementarzelle befinden sich acht Atome, 4 *Hg*- und 4 *Cl*-Atome, die so verteilt sind, daß das

Hg in	0 0 0	0 0 $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$
Cl in	0 0 $\frac{1}{2}$	0 0 $\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$

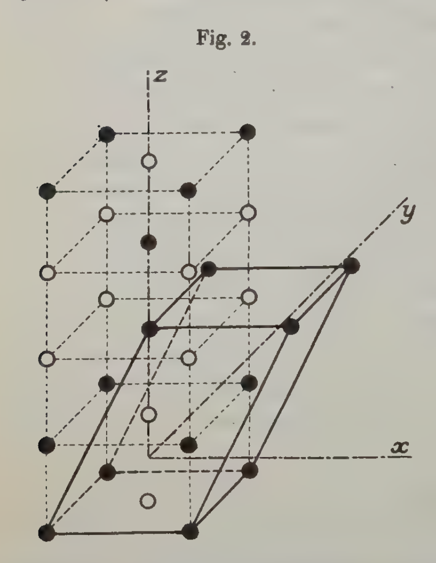
liegt. Das Gitter hat somit die in Fig. 1 angegebene Gestalt.

Um anstelle von 8 Punkten nur 4 in der Basiszelle zu haben, und die Rechnung zu vereinfachen, wurde ein schiefwinkliger Elementarkörper gewählt, dessen Eckpunkte in folgende Punktlagen fallen:

$0\ 0\ 0 \quad 1\ 0\ 0 \quad 0\ 1\ 0 \quad 1\ 1\ 0$

$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{1}{2}$

Fig. 2.



und der Mittelpunkt des Koordinatensystems wurde aus Symmetriegründen in den Punkt $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{8})$ gelegt. (S. Fig. 2.)

Die drei Vektoren $(\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3)$, deren Komponenten durch das folgende Schema gegeben sind:

	x	y	z
$\mathfrak{a}_1$	1	0	0
$\mathfrak{a}_2$	0	1	0
$\mathfrak{a}_3$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\gamma/2$

geben die drei Identitätsperioden der Grundzelle an. Führt man nun noch für alle die Größen, die mit Anion, Kation bzw. Elektronen des Anions oder Kations in Beziehung gebracht werden, die Indizes: α, $\varkappa$ bzw. ε_α, $\varepsilon_\varkappa$ ein, so kann man die Lagen der vier Basisatome als Vektorkomponenten durch die Tabelle I veranschaulichen.

Tabelle I.

Komponenten von $\mathfrak{r}_k^l$.

k	x_k^l	y_k^l	z_k^l
$1\,\varepsilon_\alpha$; $1\,\alpha$	$-\frac{1}{2}+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$	$-\frac{\gamma}{8}+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$
$2\,\varepsilon_\alpha$; $2\,\alpha$	$+\frac{1}{2}+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$	$+\frac{\gamma}{8}+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$
$1\,\varepsilon_\varkappa$; $1\,\varkappa$	$+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$	$+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$	$-\frac{\gamma}{8}+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$
$2\,\varepsilon_\varkappa$; $2\,\varkappa$	$+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$	$+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$	$+\frac{\gamma}{8}+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$

Bezeichnet k' ein Basisatom, so gibt $\mathfrak{r}_{kk'}^l = \mathfrak{r}_k^l - \mathfrak{r}_{k'}$ die Entfernung eines Punktes $\mathfrak{r}_k^l$ vom Basisatom k' an. Diese Größen sind in der leicht aus I ableitbaren Tabelle II hingeschrieben.

Tabelle II.

Komponenten von $\mathfrak{r}^l_{kk'}$.

k / k'	$1\,\varepsilon_\alpha$	$2\,\varepsilon_\alpha$	$1\,\varepsilon_\varkappa$	$2\,\varepsilon_\varkappa$
$1\,\varepsilon_\alpha\,;\,1\,\alpha$	$+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$	$1+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $1+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+\frac{\gamma}{4}\quad+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$	$+\frac{1}{2}+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$	$+\frac{1}{2}+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+\frac{\gamma}{4}\quad+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$
$2\,\varepsilon_\alpha\,;\,2\,\alpha$	$-1+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $-1+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $-\frac{\gamma}{4}\quad+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$	$+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$	$-\frac{1}{2}+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $-\frac{\gamma}{4}\quad+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$	$-\frac{1}{2}+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$
$1\,\varepsilon_\varkappa\,;\,1\,\varkappa$	$-\frac{1}{2}+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$	$+\frac{1}{2}+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+\frac{\gamma}{4}\quad+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$	$+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$	$+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+\frac{\gamma}{4}\quad+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$
$2\,\varepsilon_\varkappa\,;\,2\,\varkappa$	$-\frac{1}{2}+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $-\frac{\gamma}{4}\quad+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$	$+\frac{1}{2}+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$	$+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $-\frac{\gamma}{4}\quad+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$	$+l_1+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+l_2+l_3\cdot\frac{1}{2}$ $+l_3\cdot\frac{\gamma}{2}$

II. Beziehungen zwischen den Potentialen.

Die potentielle Energie zwischen zwei Atomen ist eine Funktion ihrer Entfernung und ihrer Ladungen. Setzt man aber alle verschiedenen Ladungen gleich eins, so erhält man reine Lagenbeziehungen zwischen den Potentialen. Diese sind im folgenden zusammengestellt. Hierbei bedeutet $\varphi_{kk'}$ die potentielle Energie des unendlichen Gitters k auf die Partikel k' der Basis.

$$(1)\quad \begin{aligned}\varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\varkappa k_\varkappa} &= \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_\alpha k_\alpha} = \varphi^{l_2 l_1 l_3}_{k_\varkappa k_\varkappa} = \varphi^{(-l_1-l_3)\,l_2 l_3}_{k_\varkappa k_\varkappa} = \varphi^{l_1(-l_2-l_3)\,l_3}_{k_\varkappa k_\varkappa} \\ &= \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{k_{\varepsilon\varkappa} k_{\varepsilon\varkappa}} = \ldots, \qquad (k = 1,\ 2).\end{aligned}$$

$$\text{Mit gleichen Komponenten: } \mathfrak{r}^l_{kk'}:\quad \begin{pmatrix} x^l_{kk'} = \pm(l_1 + l_3\cdot\tfrac{1}{2}) \\ y^l_{kk'} = \pm(l_2 + l_3\cdot\tfrac{1}{2}) \\ z^l_{kk'} = \quad l_3\cdot\tfrac{\gamma}{2} \end{pmatrix}.$$

$$(2)\quad \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{1_\alpha 1_\varkappa} = \varphi^{-l_1-l_2-l_3}_{2_\alpha 2_\varkappa} = \varphi^{l_2 l_1 l_3}_{1_\alpha 1_\varkappa} = \varphi^{(1-l_1-l_3)\,l_2 l_3}_{1_\alpha 1_\varkappa} = \varphi^{l_1(1-l_2-l_3)\,l_3}_{1_\alpha 1_\varkappa} =$$

Dasselbe gilt für Vertauschung von α und $\varkappa$ mit ε_α bzw. $\varepsilon_\varkappa$.

Die Komponenten sind:

$$\begin{aligned} &\left(x^l_{kk'} = \pm\left(+\tfrac{1}{2} + l_1 + l_3\cdot\tfrac{1}{2}\right)\right) \\ &\left(y^l_{kk'} = \pm\left(+\tfrac{1}{2} + l_2 + l_3\cdot\tfrac{1}{2}\right)\right) \\ &\left(z^l_{kk'} = \qquad\qquad + l_3\cdot\frac{\gamma}{2}\right). \end{aligned}$$

$$(3)\left\{\begin{aligned} \varphi^{l_1 l_2 l_3}_{1_\varkappa 2_\varkappa} &= \varphi^{-l_1-l_2-l_3}_{2_\varkappa 1_\varkappa} = \varphi^{-l_1-l_2(1-l_3)}_{1_\varkappa 2_\alpha} = \varphi^{(l_1+1)(l_2+1)\,l_3}_{1_\varkappa 2_\alpha} \\ &= \varphi^{-l_1-l_2(1-l_3)}_{1_\varkappa 2_\alpha} = \varphi^{l_2 l_1 l_3}_{1_\varkappa 2_\varkappa} = \varphi^{(1-l_1-l_2)\,l_2 l_3}_{1_\varkappa 2_\varkappa} = \varphi^{l_1(1-l_2-l_3)\,l_3}_{1_\varkappa 2_\varkappa} = \ldots \end{aligned}\right.$$

mit den entsprechenden Beziehungen bei Einführung von $\varepsilon_\varkappa$ und ε_α für $\varkappa$ und α.

Die Komponenten hierfür sind:

$$\begin{aligned} &\left(x^l_{kk'} = \pm\left(l_1 + l_3\cdot\tfrac{1}{2}\right)\right) \\ &\left(y^l_{kk'} = \pm\left(l_2 + l_3\cdot\tfrac{1}{2}\right)\right) \\ &\left(z^l_{kk'} = \pm\left(\frac{\gamma}{4} - l_3\cdot\frac{\gamma}{2}\right)\right). \end{aligned}$$

Diese Gleichungen bieten nun die Unterlage für die Beziehungen zwischen den Summengrößen $\begin{bmatrix} 0 \\ kk' \\ xy \end{bmatrix}$, die in den Bewegungsgleichungen auftreten und den numerischen Berechnungen unterliegen. Es kommt also darauf an, alle Zusammenhänge zwischen diesen Summen zu finden, um die zahlenmäßige Rechnung auf ein Minimum zu beschränken.

Die Ladungsverteilung kann man durch die folgende Übersicht charakterisieren:

	Anion		Kation	
Ladungskörper	k_{ε_α}	k_α	$k_{\varepsilon_\varkappa}$	$k_\varkappa$
Ladung	$-N_\alpha\cdot e$	$(N_\alpha - 1)\cdot e)$	$-N_\varkappa\cdot e$	$(1+N_\varkappa)\cdot e$

Hierbei sind naturgemäß die folgenden Bedingungen erfüllt:

$$(4)\qquad \begin{aligned} e_{\varepsilon_\alpha} + e_\alpha &= -e \\ e_{\varepsilon_\varkappa} + e_\varkappa &= +e \\ \hline \sum e_k &= \quad 0 \end{aligned}$$

d. h. die Grundzelle ist im ganzen elektrisch neutral. Die Ladungsprodukte aller vorkommenden Kombinationen gibt Tabelle III an.

Tabelle III.
Ladungsprodukte.

$k_{\varepsilon\alpha} \cdot k_{\varepsilon\alpha} = + N_\alpha^2 \cdot e^2$	$k_{\varepsilon\varkappa} \cdot k_{\varepsilon\varkappa} = + N_\varkappa^2 \cdot e^2$
$k_{\varepsilon\alpha} \cdot k_\alpha = - N_\alpha \cdot (N_\alpha - 1) \cdot e^2$	$k_{\varepsilon\varkappa} \cdot k_\varkappa = - N_\varkappa \cdot (N_\varkappa + 1) \cdot e^2$
$k_{\varepsilon\alpha} \cdot k_{\varepsilon\varkappa} = + N_\alpha \cdot N_\varkappa \cdot e^2$	$k_{\varepsilon\varkappa} \cdot k_{\varepsilon\alpha} = + N_\varkappa \cdot N_\alpha \cdot e^2$
$k_{\varepsilon\alpha} \cdot k_\varkappa = - N_\alpha \cdot (N_\varkappa + 1) \cdot e^2$	$k_{\varepsilon\varkappa} \cdot k_\alpha = - N_\varkappa (N_\alpha - 1) \cdot e^2$

Das oben genannte Klammersymbol ist folgendermaßen definiert[1]):

$$(5)\quad \begin{bmatrix} 0 \\ k k' \\ xy \end{bmatrix} = \triangle \begin{bmatrix} k k' \\ xy \end{bmatrix} = \mathop{\mathrm{S}}_{l} \left(\varphi_{kk'}^{l}\right)_{xy} = \mathop{\mathrm{S}}_{l} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{kk'}^{l}}{\partial x \, \partial y}\right) = e_k \cdot e_{k'} \cdot \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \, \partial y}\right)_{r_{kk'}}$$

Hierbei bedeutet $\mathop{\mathrm{S}}_{l}$ stets eine Summation über alle Zellen des unendlichen Gitters. Die Größe ψ hängt nicht mehr von den Ladungen, sondern nur noch vom Zelleninhalt $\triangle$ ab[2]). Es wird also vorteilhaft sein, die Klammer so aufzulösen, daß die nur räumlichen Beziehungen von den nur die Ladungen betreffenden getrennt sind.

$$(5\text{a})\quad \begin{bmatrix} 0 \\ k k' \\ xy \end{bmatrix} = (k, k')_{xy} = \frac{4\pi}{\triangle} e_k \cdot e_{k'} \cdot A(k, k') = K \cdot \frac{e_k \cdot e_{k'}}{e^2} \cdot A(k, k').$$

$$(k, k')_{xy} \text{ sei eine Abkürzung für } \begin{bmatrix} 0 \\ k k' \\ xy \end{bmatrix}.$$

Zur Differentiation der Größen φ ist noch zu bemerken, daß solche Differentialquotienten, die denselben Zellenindex im gleichen Sinn ändern, einander gleich sind[3]). So folgt z. B. aus:

$$\varphi_{1_\varkappa 2_\varkappa}^{l_1 l_2 l_3} = \varphi_{1_\varkappa 2_\varkappa}^{l_2 l_1 l_3} = \varphi_{1_\varkappa 2_\varkappa}^{(1 - l_1 - l_2)\, l_2 l_3}:$$

$$\frac{\partial \varphi_{1_\varkappa 2_\varkappa}^{l_1 l_2 l_3}}{\partial x} = \frac{\partial \varphi_{1_\varkappa 2_\varkappa}^{l_2 l_1 l_3}}{\partial y} = - \frac{\partial \varphi_{1_\varkappa 2_\varkappa}^{(1 - l_1 - l_2)\, l_2 l_3}}{\partial x}, \text{ usw.}$$

Nachstehend sind die Beziehungen aufgestellt, die sich allein aus dieser Bemerkung ergeben:

Auf ε_k bezüglich:

$$(6)\quad \begin{cases} \left(k_{\varepsilon_\varkappa} k_\varkappa\right)'_{xx} = \left(k_{\varepsilon_\varkappa} k_\varkappa\right)'_{yy} = - K \cdot N_\varkappa (N_\varkappa + 1) \cdot A_{1_\varkappa}^{\varkappa} \\ \left(k_{\varepsilon_\varkappa} k_\varkappa\right)'_{zz} = \qquad\qquad = - K \cdot N_\varkappa (N_\varkappa + 1) \cdot A_{2_\varkappa}^{\varkappa} \\ \left(1_{\varepsilon_\varkappa} 2_{\varepsilon_\varkappa}\right)_{xx} = \left(1_{\varepsilon_\varkappa} 2_{\varepsilon_\varkappa}\right)_{yy} = + K \cdot N_\varkappa^2 \cdot B_{1_\varkappa}^{\varepsilon_\varkappa} \end{cases} \quad (k = 1, 2)$$

1) Born, l. c. Gl. 105, 32a, 433b.
2) Siehe Teil II: Numerische Rechnung.
3) C. Hermann, l. c. S. 109.

$$
(6)\quad \left\{\begin{array}{lll}
\left(1_{\varepsilon_\varkappa} 2_{\varepsilon_\varkappa}\right)_{zz} & & = + K \cdot N_\varkappa^2 \cdot B^{\varepsilon_\varkappa}_{2_\varkappa} \\
\left(1_{\varepsilon_\varkappa} 2_\varkappa\right)_{xx} & = \left(1_{\varepsilon_\varkappa} 2_\varkappa\right)_{yy} & = - K \cdot N_\varkappa (N_\varkappa + 1) \cdot B^\varkappa_{1_\varkappa} \\
\left(1_{\varepsilon_\varkappa} 2_\varkappa\right)_{zz} & & = - K \cdot N_\varkappa (N_\varkappa + 1) \cdot B^\varkappa_{2} \\
\left(1_{\varepsilon_\varkappa} 2_{\varepsilon_\alpha}\right)_{xx} & = \left(1_{\varepsilon_\varkappa} 2_{\varepsilon_\alpha}\right)_{yy} & = + K \cdot N_\varkappa \cdot N_\alpha \cdot B^{\varepsilon_\alpha}_{1_\varkappa} \\
\left(1_{\varepsilon_\varkappa} 2_{\varepsilon_\alpha}\right)_{zz} & & = + K \cdot N_\varkappa \cdot N_\alpha \cdot B^{\varepsilon_\alpha}_{2_\varkappa} \\
\left(1_{\varepsilon_\varkappa} 2_\alpha\right)_{xx} & = \left(1_{\varepsilon_\varkappa} 2_\alpha\right)_{yy} & = - K \cdot N_\varkappa (N_\alpha - 1) \cdot B^\alpha_{1_\varkappa} \\
\left(1_{\varepsilon_\varkappa} 2_\alpha\right)_{zz} & & = - K \cdot N_\varkappa (N_\alpha - 1) \cdot B^\alpha_{2_\varkappa} \\
\left(k_{\varepsilon_\varkappa} k_{\varepsilon_\alpha}\right)_{xx} & = \left(k_{\varepsilon_\varkappa} k_{\varepsilon_\alpha}\right)_{yy} & = + K \cdot N_\varkappa \cdot N_\alpha \cdot A^{\varepsilon_\alpha}_{1_\varkappa} \\
\left(k_{\varepsilon_\varkappa} k_{\varepsilon_\alpha}\right)_{zz} & & = + K \cdot N_\varkappa \cdot N_\alpha \cdot A^{\varepsilon_\alpha}_{2_\varkappa} \quad (k = 1,2) \\
\left(k_{\varepsilon_\varkappa} k_\alpha\right)_{xx} & = \left(k_{\varepsilon_\varkappa} k_\alpha\right)_{yy} & = - K \cdot N_\varkappa (N_\alpha - 1) \cdot A^\alpha_{1_\varkappa} \\
\left(k_{\varepsilon_\varkappa} k_\alpha\right)_{zz} & & = - K \cdot N_\varkappa (N_\alpha - 1) \cdot A^\alpha_{2_\varkappa}
\end{array}\right.
$$

Auf ε_α bezüglich:

$$
(7)\quad \left\{\begin{array}{lll}
\left(k_{\varepsilon_\alpha} k_\alpha\right)'_{xx} & = \left(k_{\varepsilon_\alpha} k_\alpha\right)'_{yy} & = - K \cdot N_\alpha (N_\alpha - 1) \cdot A^\alpha_{1_\alpha} \quad (k = 1,2) \\
\left(k_{\varepsilon_\alpha} k_\alpha\right)'_{zz} & & = - K \cdot N_\alpha (N_\alpha - 1) \cdot A^\alpha_{2_\alpha} \\
\left(1_{\varepsilon_\alpha} 2_{\varepsilon_\alpha}\right)_{xx} & = \left(1_{\varepsilon_\alpha} 2_{\varepsilon_\alpha}\right)_{yy} & = + K \cdot N_\alpha^2 \cdot B^{\varepsilon_\alpha}_{1_\alpha} \\
\left(1_{\varepsilon_\alpha} 2_{\varepsilon_\alpha}\right)_{zz} & & = + K \cdot N_\alpha^2 \cdot B^{\varepsilon_\alpha}_{2_\alpha} \\
\left(1_{\varepsilon_\alpha} 2_\alpha\right)_{xx} & = \left(1_{\varepsilon_\alpha} 2_\alpha\right)_{yy} & = - K \cdot N_\alpha (N_\alpha - 1) \cdot B^\alpha_{1_\alpha} \\
\left(1_{\varepsilon_\alpha} 2_\alpha\right)_{zz} & & = - K \cdot N_\alpha (N_\alpha - 1) \cdot B^\alpha_{2_\alpha} \\
\left(1_{\varepsilon_\alpha} 2_{\varepsilon_\varkappa}\right)_{xx} & = \left(1_{\varepsilon_\alpha} 2_{\varepsilon_\varkappa}\right)_{yy} & = + K \cdot N_\alpha \cdot N_\varkappa \cdot B^{\varepsilon_\varkappa}_{1_\alpha} \\
\left(1_{\varepsilon_\alpha} 2_{\varepsilon_\varkappa}\right)_{zz} & & = + K \cdot N_\alpha \cdot N_\varkappa \cdot B^{\varepsilon_\varkappa}_{2_\alpha} \\
\left(1_{\varepsilon_\alpha} 2_\varkappa\right)_{xx} & = \left(1_{\varepsilon_\alpha} 2_\varkappa\right)_{yy} & = - K \cdot N_\alpha (N_\varkappa + 1) \cdot B^\varkappa_{1_\alpha} \\
\left(1_{\varepsilon_\alpha} 2_\varkappa\right)_{zz} & & = - K \cdot N_\alpha (N_\varkappa + 1) \cdot B^\varkappa_{2_\alpha} \\
\left(k_{\varepsilon_\alpha} k_{\varepsilon_\varkappa}\right)_{xx} & = \left(k_{\varepsilon_\alpha} k_{\varepsilon_\varkappa}\right)_{yy} & = + K \cdot N_\alpha \cdot N_\varkappa \cdot A^{\varepsilon_\varkappa}_{1_\alpha} \\
\left(k_{\varepsilon_\alpha} k_{\varepsilon_\varkappa}\right)_{zz} & & = + K \cdot N_\alpha \cdot N_\varkappa \cdot A^{\varepsilon_\varkappa}_{2_\alpha} \quad (k = 1,2) \\
\left(k_{\varepsilon_\alpha} k_\varkappa\right)_{xx} & = \left(k_{\varepsilon_\alpha} k_\varkappa\right)_{yy} & = - K \cdot N_\alpha (N_\varkappa + 1) \cdot A^\varkappa_{1_\alpha} \\
\left(k_{\varepsilon_\alpha} k_\varkappa\right)_{zz} & & = - K \cdot N_\alpha (N_\varkappa + 1) \cdot A^\varkappa_{2_\alpha}
\end{array}\right.
$$

Alle gemischten Ableitungen $(kk')_{xy}$ fallen hiernach aus Symmetriegründen fort, die zweiten Differentialquotienten nach x und y sind, wie leicht vorauszusehen, einander gleich.

Gemäß den Gleichungen (1), (2), (3) bestehen zwischen den Koeffizienten A und B noch folgende Beziehungen:

$$(8)\quad \begin{cases} B_{1_\alpha}^{\varepsilon\alpha} = B_{1_\alpha}^{\alpha} = B_{1_\varkappa}^{\varepsilon\varkappa} = B_{1_\varkappa}^{\varkappa} \\ B_{1_\alpha}^{\varepsilon\varkappa} = B_{1_\alpha}^{\varkappa} = B_{1_\varkappa}^{\varepsilon\alpha} = B_{1_\varkappa}^{\alpha} = B_{1_\varkappa}^{\varkappa} \\ A_{1_\alpha}^{\varepsilon\varkappa} = A_{1_\alpha}^{\varkappa} = A_{1_\varkappa}^{\varepsilon\alpha} = A_{1_\varkappa}^{\alpha} \\ A_{1_\alpha}^{\alpha} = A_{1_\varkappa}^{\varkappa} \end{cases}$$

und ebenso für den Index 2.

Das sind jedoch noch nicht alle Zusammenhänge. Es muß noch $\left(k_{\varepsilon\alpha}, k'_{\varepsilon\alpha}\right)_{xy}$ angegeben werden, d. h. die Wirkung, die die Elektronen eines Gitters aufeinander ausüben, worin die Wirkung eines Elektrons auf sich selbst einbegriffen ist. Nach Born[1]) definiert man diese Größe durch die Forderung:

$$(9)\quad \sum_{k'_\varepsilon} \begin{bmatrix} o \\ k_\varepsilon \cdot k'_\varepsilon \\ xy \end{bmatrix} = o\;;$$

das würde heißen:

$$(10)\quad \begin{cases} A_{1_\alpha}^{\varepsilon\alpha} = -B_{1_\alpha}^{\varepsilon\alpha} = -B_{1_\varkappa}^{\varkappa} \\ A_{1_\varkappa}^{\varepsilon\varkappa} = -B_{1_\varkappa}^{\varepsilon\varkappa} = -B_{1_\varkappa}^{\varkappa} \end{cases}$$

Entsprechend für den Index 2.

Zu weiteren Beziehungen gelangt man durch folgende Bemerkungen[2]). Man kann über alle Zellen eines unendlichen Gitters nur dann summieren, wenn die Summe der Ladungen pro Gitterzelle Null ist. Bei der Gesamtheit des Kristalls ist diese Bedingung erfüllt, wird aber durchbrochen bei einer Summation, an der nur zwei einfache Gitter beteiligt sind. $\left(\begin{bmatrix} kk' \\ xy \end{bmatrix}\right)$. Um diesen Größen einen Sinn zu geben, muß über den Kristall eine stetige Raumladung verteilt werden, die die Ladung des Gitters k kompensiert. Es muß also sein:

$$(11)\quad \operatorname{div}\operatorname{grad}\Phi_{kk'} = \sum_x \begin{bmatrix} o \\ kk' \\ xx \end{bmatrix} = e_k \cdot e_{k'} \cdot \nabla^2 \psi = \frac{4\pi}{\triangle} \cdot e_k e_{k'},$$

---

1) Born, l. c. S. 548, Gl. 33.

2) Born, l. c. S. 728 u. 773; Hermann, l. c. S. 113.

wo $\Phi_{kk'} = \mathop{S}_{l} \Phi^{l}_{kk'}$ die potentielle Energie des Gitters k auf das Teilchen $\mathfrak{r}^{o}_{k'}$ bedeutet. Diese Bedingung liefert noch folgende weitere Beziehungen zwischen den sechs Größen, die vorläufig unabhängig geblieben sind.

$$(12) \qquad \begin{cases} 2\,A^{\varkappa}_{1_\varkappa} + A^{\varkappa}_{2_\varkappa} = 1 \\ 2\,B^{\varkappa}_{1_\varkappa} + B^{\varkappa}_{2_\varkappa} = 1 \\ 2\,A^{\alpha}_{1_\varkappa} + A^{\alpha}_{2_\varkappa} = 1 \end{cases}$$

Es bleiben daher drei voneinander unabhängige Größen übrig, deren Wert die numerische Rechnung zu liefern hat. Alle anderen lassen sich aus diesen dreien ableiten.

Zuletzt möge noch die Definition von $(k_{\varepsilon_\alpha} k_\alpha)_{xx}$ und $(k_{\varepsilon_\varkappa} k_\varkappa)_{xx}$ nachnachgeholt werden[1]). Die entsprechenden Summen $(k_{\varepsilon_\alpha} k_\alpha)'_{xx}$ und $(k_{\varepsilon_\varkappa} k_\varkappa)'_{xx}$ sollten die Wirkung des k_α- bzw. $k_\varkappa$-Gitters auf die Elektronen k_{ε_α} bzw. $k_{\varepsilon_\varkappa}$ unter Ausschluß des in der Basiszelle liegenden Anions bzw. Kations angeben. (Strich an der Klammer.) Die Wirkung dieser beiden Ionen möge als eine quasielastische Kraft aufgefaßt werden, welche die ihnen zugehörigen Resonanzelektronen mit der Schwingungszahl ω_α bzw. $\omega_\varkappa$ schwingen läßt. Man wird also ansetzen:

$$(13) \quad \begin{cases} \left(k_{\varepsilon_\alpha} k_\alpha\right)_{xx} = \left(k_{\varepsilon_\alpha} k_\alpha\right)_{yy} = -K \cdot N_\alpha (N_\alpha - 1)\, A^{\alpha}_{1_\alpha} - N_\alpha \cdot m \cdot \omega^2_\alpha \\ \left(k_{\varepsilon_\varkappa} k_\varkappa\right)_{xx} = \left(k_{\varepsilon_\varkappa} k_\varkappa\right)_{yy} = -K \cdot N_\varkappa (N_\varkappa + 1)\, A^{\varkappa}_{1_\varkappa} - N_\varkappa \cdot m \cdot \omega^2_\varkappa \end{cases}$$

wo »m« die Elektronenmasse bedeutet.

Damit ist alles soweit vorbereitet, um an die Aufstellung der Bewegungsgleichungen zu gehen.

III. Aufstellung der Bewegungsgleichungen.

Entwickelt man die potentielle Energie des unendlichen, verzerrten Gitters nach Potenzen der Verrückungen $\mathfrak{u}^{l}_{k}$, d. h. der Verrückungen der locker gebundenen Elektronen:

$$(14) \qquad \Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \ldots,$$

so sieht man leicht, daß das für die potentielle Energie maßgebende Glied durch Φ_2 gegeben ist[3]), weil wegen der Gleichgewichtsbedingungen innerhalb

1) C. Hermann, l. c. S. 111.

2) Und entsprechend für die $\varkappa$-Komponente; die Bindung ist isotrop angenommen.

3) Born, l. c. Gl. 19'.

des Kristalls Φ_0 und Φ_1 verschwinden müssen. Φ_2 ist gegeben durch[1]:

(15) $$\Phi_2 = +\tfrac{1}{2} \sum_{kk'} \mathop{\mathrm{S}}_{ll'} \sum_{xy} \left(\varphi^{l-l'}_{kk'}\right)_{xy} \cdot \mathfrak{u}^{ll'}_{kk'_x} \cdot \mathfrak{u}^{ll'}_{kk'_y}.$$

Macht man nun die plausible Annahme, daß die $\mathfrak{u}^l_k$ nur dann von Null verschieden sein werden, wenn der Index k sich auf ein Elektron bezieht, da die Ionen wegen ihrer Schwere kaum dem Felde folgen werden, und zerlegt man die Größe in zwei Teile, in einen, in dem nur Elektronen aufeinander wirken und in einen solchen, in dem nur die Ionen auf die Resonanzelektronen wirken, so wird man nach Hermann[2]) auf die folgende Form geführt:

(16) $$\begin{cases} \Phi_2 = -\tfrac{1}{2} \sum\limits_{k_\varepsilon k_\varepsilon'} \mathop{\mathrm{S}}\limits_{ll'} \sum\limits_{xy} \left(\varphi^{l-l'}_{kk'}\right)_{xy} \cdot \mathfrak{u}^l_{k_x} \cdot \mathfrak{u}^{l'}_{k'_y} \\ \qquad + \tfrac{1}{2} \sum\limits_{k_\varepsilon k'_{\alpha,\varkappa}} \sum\limits_{xy} \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} \mathop{\mathrm{S}}\limits_{l} \mathfrak{u}^l_{k_x} \cdot \mathfrak{u}^l_{k_y}. \end{cases}$$

Da die Kraft, die auf ein Teilchen $\mathfrak{r}^l_{k_{\varepsilon_\alpha}}$ wirkt, gegeben ist durch:

(17) $$\mathfrak{K}^l_{k_{\varepsilon_\alpha} x} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathfrak{u}^l_{k_{\varepsilon_\alpha} x}} - N_\alpha \cdot m \cdot \omega^2_\alpha \cdot \mathfrak{u}^l_{k_{\varepsilon_\alpha} x},$$

so folgt mit $\Phi = \Phi_2$:

(18) $$\begin{cases} \mathfrak{K}^l_{k_{\varepsilon_\alpha} x} = -N_\alpha \cdot m \cdot \omega^2_\alpha \cdot \mathfrak{u}^l_{k_{\varepsilon_\alpha} x} + \sum\limits_{k'_\varepsilon} \mathop{\mathrm{S}}\limits_{l'} \sum\limits_{y} \left(\Phi^{l-l'}_{kk'}\right)_{xy} \cdot \mathfrak{u}^{l'}_{k'_\varepsilon \cdot y} \\ \qquad - \sum\limits_{y} \mathfrak{u}^l_{k_{\varepsilon_\alpha} y} \sum\limits_{k'_{\alpha,\varkappa}} \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} \end{cases}$$

$$= -N_\alpha \cdot m \cdot \omega^2_\alpha \cdot \mathfrak{u}^l_{k_{\varepsilon_\alpha} x} + \sum_{k'_\varepsilon} \sum_{y} \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} \cdot \mathfrak{u}_{k'_\varepsilon y} - \sum_{y} \mathfrak{u}_{k_{\varepsilon_\alpha} y} \sum_{k'_{\alpha,\varkappa}} \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix}.$$

Nimmt man für den elementaren Schwingungsvorgang in einem unendlichen Gitter die ebene Welle an, so kann man sie folgendermaßen darstellen:

(19) $$\mathfrak{u}^l_k = \mathfrak{U}_k \cdot e^{i\omega t} \cdot e^{i\tau(\mathfrak{f}\cdot\mathfrak{r}^l_k)},$$

wobei die $\mathfrak{U}_k$ die Amplituden der k-Partikel bedeuten, $\tau = \frac{2\pi}{\lambda}$ ist, und $\mathfrak{f}$ den Einheitsvektor parallel zur Wellennormale darstellen soll. In der Bornschen Theorie geben schon die Glieder nullter Ordnung in τ die Doppelbrechung (die erster Ordnung, die optische Aktivität). Es wird darum nur nötig sein, das erste Glied der Entwicklung:

---

1) Born, l. c. Gl. 18'.

2) Hermann, l. c. Gl. 21.

$$(20)\qquad \begin{bmatrix} k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix}\tau + \begin{bmatrix} 2 \\ k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix}\tau^2 + \cdots$$

zu berücksichtigen. Unter diesen Voraussetzungen nimmt die Bewegungsgleichung die Gestalt an:

$$(21)\qquad N_\alpha \cdot m \cdot (\omega^2 - \omega_\alpha^2) \cdot \mathfrak{U}_{k\,x} + \sum_{k'_\varepsilon}\sum_{y} \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} \cdot \mathfrak{U}_{k'_\varepsilon y} - \sum_{y} \cdot \mathfrak{U}_{k y} \sum_{k'_{\alpha,\varkappa}} \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} = 0,$$

wo k die Werte $k = 1_{\varepsilon_\alpha}, 1_{\varepsilon_\varkappa}, 2_{\varepsilon_\alpha}, 2_{\varepsilon_\varkappa}$, durchlaufen soll.

Die vier Glieder der Schwingungsgleichung haben folgende Bedeutung. Das erste stellt den Trägheitswiderstand der Resonatoren dar, das zweite die quasielastische Kraft, mit der ein Ion seinen Resonator festhält. Das dritte ist die Wirkung der Elektronen auf das Auf-Elektron und das vierte die (elektrostatische) Wirkung, mit der Anionen und Kationen die Elektronen aus ihrer Gleichgewichtslage treiben.

Für den Fall $k = 1_{\varepsilon_\alpha}$ z. B. erhält die Schwingungsgleichung, vollständig ausgeschrieben, das Aussehen:

$$\begin{aligned}
0 = N_\alpha \cdot m \cdot (\omega^2 - \omega_\alpha^2) \cdot \mathfrak{U}^x_{1\varepsilon_\alpha} &+ (1_{\varepsilon_\alpha} 1_{\varepsilon_\alpha})_{xx} \cdot \mathfrak{U}^x_{1\varepsilon_\alpha} + (1_{\varepsilon_\alpha} 1_{\varepsilon_\alpha})_{xy} \cdot \mathfrak{U}^y_{1\varepsilon_\alpha} + (1_{\varepsilon_\alpha} 1_{\varepsilon_\alpha})_{xz} \cdot \mathfrak{U}^z_{1\varepsilon_\alpha} \\
&+ (1_{\varepsilon_\alpha} 2_{\varepsilon_\alpha})_{xx} \cdot \mathfrak{U}^x_{2\varepsilon_\alpha} + (1_{\varepsilon_\alpha} 2_{\varepsilon_\alpha})_{xy} \cdot \mathfrak{U}^y_{2\varepsilon_\alpha} + (1_{\varepsilon_\alpha} 2_{\varepsilon_\alpha})_{xz} \cdot \mathfrak{U}^z_{2\varepsilon_\alpha} \\
(21\,\text{a})\qquad &+ (1_{\varepsilon_\alpha} 1_{\varepsilon_\varkappa})_{xx} \cdot \mathfrak{U}^x_{1\varepsilon_\varkappa} + (1_{\varepsilon_\alpha} 1_{\varepsilon_\varkappa})_{xy} \cdot \mathfrak{U}^y_{1\varepsilon_\varkappa} + (1_{\varepsilon_\alpha} 1_{\varepsilon_\varkappa})_{xz} \cdot \mathfrak{U}^z_{1\varepsilon_\varkappa} \\
&+ (1_{\varepsilon_\alpha} 2_{\varepsilon_\varkappa})_{xx} \cdot \mathfrak{U}^x_{2\varepsilon_\varkappa} + (1_{\varepsilon_\alpha} 2_{\varepsilon_\varkappa})_{xy} \cdot \mathfrak{U}^y_{2\varepsilon_\varkappa} + (1_{\varepsilon_\alpha} 2_{\varepsilon_\varkappa})_{xz} \cdot \mathfrak{U}^z_{2\varepsilon_\varkappa} \\
&- \mathfrak{U}^x_{1_{\varepsilon_\alpha}} \{ (1_{\varepsilon_\alpha}, 1_\alpha)_{xx} + (1_{\varepsilon_\alpha}, 2_\alpha)_{xx} + (1_{\varepsilon_\alpha}, 1_\varkappa)_{xx} + (1_{\varepsilon_\alpha}, 2_k)_{xx} \} \\
&- \mathfrak{U}^y_{1_{\varepsilon_\alpha}} \{ (1_{\varepsilon_\alpha}, 1_\alpha)_{xy} + (1_{\varepsilon_\alpha}, 2_\alpha)_{xy} + (1_{\varepsilon_\alpha}, 1_\varkappa)_{xy} + (1_{\varepsilon_\alpha}, 2_k)_{xy} \} \\
&- \mathfrak{U}^z_{1_{\varepsilon_\alpha}} \{ (1_{\varepsilon_\alpha}, 1_\alpha)_{xz} + (1_{\varepsilon_\alpha}, 2_\alpha)_{xz} + (1_{\varepsilon_\alpha}, 1_\varkappa)_{xz} + (1_{\varepsilon_\alpha}, 2_k)_{xz} \}.
\end{aligned}$$

Bringt man die Summen mit gleicher Amplitude als Faktor in eine Klammer und benutzt man die früher gefundenen Beziehungen zwischen den Ableitungen von $\varphi_{kk'}$, so kann man der Gleichung die Form geben:

$$\begin{aligned}
0 = \mathfrak{U}^x_{1_{\varepsilon_\alpha}} &\{ N_\alpha \cdot m (\omega^2 - \omega_\alpha^2) + (1_{\varepsilon_\alpha} 1_{\varepsilon_\alpha})_{xx} - (1_{\varepsilon_\alpha} 1_\alpha)_{xx} - (1_{\varepsilon_\alpha} 2_\alpha)_{xx} - (1_{\varepsilon_\alpha} 1_\varkappa)_{xx} - (1_{\varepsilon_\alpha} 2_\varkappa)_{xx} \} \\
+ \mathfrak{U}^x_{2_{\varepsilon_\alpha}} &\{ + (1_{\varepsilon_\alpha} 2_{\varepsilon_\alpha})_{xx} \} \\
(21\,\text{b}) + \mathfrak{U}^x_{1_{\varepsilon_\varkappa}} &\{ + (1_{\varepsilon_\alpha} 1_{\varepsilon_\varkappa})_{xx} \} \\
+ \mathfrak{U}^x_{2_{\varepsilon_\varkappa}} &\{ + (1_{\varepsilon_\alpha} 2_{\varepsilon_\varkappa})_{xx} \}.
\end{aligned}$$

Führt man jetzt die oben angegebenen Größen für die Summensymbole ein, so geht die Gleichung, wenn man alle Glieder mit K dividiert, über in:

$$
\begin{aligned}
(22)\qquad 0 = \mathfrak{U}_{1\,\varepsilon_x}^{\;x} & \left\{ \frac{N_\alpha \cdot m}{K} (\omega^2 - \dot{\omega}_\alpha^2) - N_\alpha^2 \cdot B_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa} + N_\alpha (N_\alpha + 1)(A_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa} + B_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa}) + N_\alpha (N_\varkappa + 1)(A_{1\,\varkappa}^{\;\alpha} + B_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa}) \right\} \\
+ \mathfrak{U}_{2\,\varepsilon_\alpha}^{\;x} & \left\{ + N_\alpha^2 \cdot B_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa} \right\} \\
+ \mathfrak{U}_{1\,\varepsilon_\varkappa}^{\;x} & \left\{ + N_\alpha N_\varkappa A_{1\,\varkappa}^{\;\alpha} \right\} \\
+ \mathfrak{U}_{2\,\varepsilon_\varkappa}^{\;x} & \left\{ + N_\alpha N_\varkappa B_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa} \right\}.
\end{aligned}
$$

Solche Gleichungen treten 12 auf, entsprechend den 4 Partikeln der Basiszelle für die 3 Koordinatenrichtungen. Ihr Koeffizientenschema ist in der Tabelle IV gegeben. Die gebrauchten Abkürzungen sind:

$$
(23\,\mathrm{a}) \qquad \begin{cases} A_{1\,\varkappa}^{\;\alpha} - A_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa} = S_1 \\ A_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa} + B_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa} = R_1 \\ A_{1\,\varkappa}^{\;\alpha} + B_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa} = T_1 = R_1 + S_1 \end{cases}
$$

$$
(23\,\mathrm{b}) \qquad \omega^2/R = w; \;\; \omega_\alpha^2/R = \Omega_\alpha
$$

$$
(23\,\mathrm{c}) \qquad R = K/m
$$

$$
(24\,\mathrm{a}) \begin{cases} a_{1\,\alpha} = N_\alpha \cdot (w_j - \Omega_\alpha) - N_\alpha^2 \cdot B_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa} + N_\alpha (N_\alpha - 1) \cdot R_1 + N_\alpha (N_\varkappa + 1) \cdot T_1 \\ b_{1\,\alpha} = \qquad + N_\alpha^2 \cdot B_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa} \\ c_1 \;= \qquad\qquad + N_\alpha \cdot N_\varkappa \cdot A_{1\,\varkappa}^{\;\alpha} \\ d_1 \;= \qquad\qquad + N_\alpha \cdot N_\varkappa \cdot B_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa} \end{cases}
$$

und für den Index $\varkappa$:

$$
(24\,\mathrm{b}) \begin{cases} a_{1\,\varkappa} = N_\varkappa \cdot (w_j - \Omega_\varkappa) - N_\varkappa^2 \cdot B_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa} + N_\varkappa (N_\varkappa + 1) \cdot R_1 + N_\varkappa (N_\alpha - 1) \cdot T_1 \\ b_{1\,\varkappa} = \qquad + N_\varkappa^2 \cdot B_{1\,\varkappa}^{\;\varkappa} \\ c_1 \;= \qquad\qquad + N_\alpha \cdot N_\varkappa \cdot A_{1\,\varkappa}^{\;\alpha} \\ d_1 \;= \qquad\qquad + N_\alpha \cdot N_\varkappa \cdot B_{1\,\varkappa}^{\varkappa} \end{cases}
$$

Ebenso sind die entsprechenden Größen auf die z-Achse bezüglich (mit dem Index 2_α und $2_\varkappa$) definiert.

Tabelle IV.

x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2	x_3	y_3	z_3	x_4	y_4	z_4
$a_{1\alpha}$	0	0	$b_{1\alpha}$	0	0	c_1	0	0	d_1	0	0
0	$a_{1\alpha}$	0	0	$b_{1\alpha}$	0	0	c_1	0	0	d_1	0
0	0	$a_{2\alpha}$	0	0	$b_{2\alpha}$	0	0	c_2	0	0	d_2
$b_{1\alpha}$	0	0	$a_{1\alpha}$	0	0	d_1	0	0	c_1	0	0
0	$b_{1\alpha}$	0	0	$a_{1\alpha}$	0	0	d_1	0	0	c_1	0
0	0	$b_{2\alpha}$	0	0	$a_{2\alpha}$	0	0	d_2	0	0	c_2
c_1	0	0	d_1	0	0	$a_{1\varkappa}$	0	0	$b_{1\varkappa}$	0	0
0	c_1	0	0	d_1	0	0	$a_{1\varkappa}$	0	0	$b_{1\varkappa}$	0
0	0	c_2	0	0	d_2	0	0	$a_{2\varkappa}$	0	0	$b_{2\varkappa}$
d_1	0	0	c_1	0	0	$b_{1\varkappa}$	0	0	$a_{1\varkappa}$	0	0
0	d_1	0	0	c_1	0	0	$b_{1\varkappa}$	0	0	$a_{1\varkappa}$	0
0	0	d_2	0	0	c_2	0	0	$b_{2\varkappa}$	0	0	$a_{2\varkappa}$

IV. Der Fall (b).

In dem in der Einleitung genannten Falle (b) nimmt die charakteristische Gleichung folgende Form an:

$$(25)\begin{cases} 0=\left[\left(a_{1_\alpha}+b_{1_\alpha}\right)\left(a_{1_\varkappa}+b_{1_\varkappa}\right)-(c_1+d_1)^2\right]^2\cdot\left[\left(a_{2_\alpha}+b_{2_\alpha}\right)\left(a_{2_\varkappa}+b_{2_\varkappa}\right)-(c_2+d_2)^2\right] \\ \quad\cdot\left[\left(a_{1_\alpha}-b_{1_\alpha}\right)\left(a_{1_\varkappa}-b_{1_\varkappa}\right)-(c_1-d_1)^2\right]^2\cdot\left[\left(a_{2_\alpha}-b_{2_\alpha}\right)\left(a_{2_\varkappa}-b_{2_\varkappa}\right)-(c_2-d_2)^2\right] \\ \quad=\mathrm{I}\cdot\mathrm{II}\cdot\mathrm{III}\cdot\mathrm{IV}, \end{cases}$$

wie sich leicht aus einer Vereinfachung der Determinante ergibt.

$$(26)\begin{cases} \text{I habe die Wurzeln: } \Omega_1=\Omega_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad : \Omega_4=\Omega_5 \\ \text{II ,, ,, ,, : } \Omega_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad : \Omega_6 \\ \text{III ,, ,, ,, : } \Omega_7=\Omega_8 \\ \qquad\qquad\qquad\quad : \Omega_{10}=\Omega_{11} \\ \text{IV ,, ,, ,, : } \Omega_9 \\ \qquad\qquad\qquad\quad : \Omega_{12} \end{cases}$$

Es bleiben somit acht voneinander verschiedene Wurzeln übrig.

Führt man die Abkürzung:

$$(27)\qquad \mathfrak{U}_k^x = x_k$$

ein und benutzt die Wurzeln der charakteristischen Gleichung zur Berechnung von a_k, so kann man die vier auf die x-Komponenten von $\mathfrak{U}_k$ bezüglichen Gleichungen lösen. Man hat:

$$(28)\begin{cases} (c) & a_{1_\alpha}x_1+b_{1_\alpha}x_2+c_1x_3+d_1x_4=0 \\ (d) & b_{1_\alpha}x_1+a_{1_\alpha}x_2+d_1x_3+c_1\cdot x_4=0 \\ (e) & c_1\cdot x_1+d_1x_2+a_{1_\varkappa}x_3+b_{1_\varkappa}x_4=0 \\ (f) & d_1\cdot x_1+c_1\cdot x_2+b_{1_\varkappa}x_3+a_{1_\varkappa}x_4=0 \end{cases}$$

Durch Addition von (c) und (d) und entsprechend (e) und (f) erhält man:

$$(28\,\mathrm{g})\begin{cases} \left(a_{1_\alpha}+b_{1_\alpha}\right)(x_1+x_2)+(c_1+d_1)\,(x_3+x_4)=0 \\ (c_1+d_1)\,(x_1+x_2)+\left(a_{1_\varkappa}+b_{1_\varkappa}\right)(x_3+x_4)=0; \end{cases}$$

d. h. für $\Omega=\Omega_1$ und Ω_4:

$$(29\,\mathrm{a})\qquad \frac{x_1+x_2}{x_3+x_4}=-\frac{c_1+d_1}{a_{1_\alpha}+b_{1_\alpha}}=-\frac{a_{1_\varkappa}+b_{1_\varkappa}}{c_1+d_1}.$$

$$(29\,\mathrm{b})\qquad \text{Für } \Omega_7 \text{ und } \Omega_{10}: \begin{cases} x_1=-x_2 \\ x_3=-x_4 \end{cases}$$

Ebenso entsprechend durch Subtraktion der Gleichungen (28):

$$(28\text{h})\qquad \begin{cases} (a_{1_\alpha} - b_{1_\alpha})(x_1 - x_2) + (c_1 - d_1)\ \ (x_3 - x_4) = 0 \\ (c_1\ \ - d_1)\ \ (x_1 - x_2) + (a_{1_\varkappa} - b_{1_\varkappa})(x_3 - x_4) = 0. \end{cases}$$

(29c) Für Ω_1 und Ω_4 wird: $\begin{cases} x_1 = +x_2 \\ x_3 = +x_4, \end{cases}$

für Ω_7 und Ω_{10}:

$$(29\text{d})\qquad \frac{x_1 - x_2}{x_3 - x_4} = -\frac{c_1 - d_1}{a_{1_\alpha} - b_{1_\alpha}} = -\frac{a_{1_\varkappa} - b_{1_\varkappa}}{c_1 - d_1}.$$

Aus den Gl. (29a, b, c, d) folgt daher:
für Ω_1 und Ω_4:

$$(30\text{a})\qquad \begin{cases} x_1 = +x_2 \\ x_3 = +x_4 \end{cases} \text{ und } \frac{x_1}{x_3} = \frac{x_2}{x_4} = -\frac{c_1 + d_1}{a_{1_\alpha} + b_{1_\alpha}} = -\frac{a_{1_\varkappa} + b_{1_\varkappa}}{c_1 + d_1}$$

und für Ω_7 und Ω_{10}:

$$(30\text{b})\qquad \begin{cases} x_1 = -x_2 \\ x_3 = -x_4 \end{cases} \text{ und } \frac{x_1}{x_3} = \frac{x_2}{x_4} = -\frac{c_1 - d_1}{a_{1_\alpha} - b_{1_\alpha}} = -\frac{a_{1_\varkappa} - b_{1_\varkappa}}{c_1 - d_1}.$$

Genau entsprechende Zusammenhänge bestehen zwischen

y_1 bis y_4 und Ω_2 bis Ω_{11}
z_1 bis z_4 und Ω_3 bis Ω_{12}.

Setzt man nun:

$$(31)\qquad \begin{cases} \dfrac{x_3^j}{x_1^j} = \dfrac{p_3^j}{p_1^j} = \dfrac{y_3^j}{y_1^j} \\ \dfrac{z_3^j}{z_1^j} = \dfrac{q_3^j}{q_1^j} \end{cases}$$

, wo $j = 1, 2, 3, 4$, für die 4 verschiedenen Wurzeln sei, und normiert die p^j und q^j so, daß sie den Bedingungen (32) genügen:[1])

$$(32)\qquad \sum_k m_k \cdot \mathfrak{a}_{k_j}^2 = 1;\quad \sum_k m_k \cdot (\mathfrak{a}_{k_j} \mathfrak{a}_{k_{j'}}) = 0\ \ (j \neq j'),$$

wo $\mathfrak{a}_{k_j}^x$ die zur Wurzel Ω_j gehörige Lösung $\mathfrak{U}_{k_x} = \mathfrak{a}_{k_j}^x = x_k$ bedeuten möge, d. h. so, daß:

$$(32\text{a})\qquad \begin{Bmatrix} 2(p_1^{j2} + p_3^{j2}) = 1 \\ 2(q_1^{j2} + q_3^{j2}) = 1 \end{Bmatrix} \text{ und } \begin{Bmatrix} (p_1^j \cdot p_1^{j'} + p_3^j \cdot p_3^{j'}) = 0 \\ (q_1^j \cdot q_1^{j'} + q_3^j \cdot q_3^{j'}) = 0 \end{Bmatrix}$$

wird, dann kann man das Schema der normierten Eigenschwingungen folgendermaßen aufstellen (Tab. V):

---

1) Born, l. c. S. 580, Gl. 112.

Tabelle V.

	k		Ω_1	Ω_2	Ω_3	Ω_4	Ω_5	Ω_6	Ω_7	Ω_8	Ω_9	Ω_{10}	Ω_{11}	Ω_{12}
$\mathfrak{a}_{kj_{y}^{x}}{}_{z} \cdot \sqrt{N_\alpha m}$	1_α	x	p_1	0	0	p_1'	0	0	p_1''	0	0	p_1'''	0	0
		y	0	p_1	0	0	p_1'	0	0	p_1''	0	0	p_1'''	0
		z	0	0	q_1	0	0	q_1'	0	0	q_1''	0	0	q_1'''
	2_α	x	p_1	0	0	p_1'	0	0	$-p_1''$	0	0	$-p_1'''$	0	0
		y	0	p_1	0	0	p_1'	0	0	$-p_1''$	0	0	$-p_1'''$	0
		z	0	0	q_1	0	0	q_1'	0	0	$-q_1''$	0	0	$-q_1'''$
$\mathfrak{a}_{kj_{y}^{x}}{}_{z} \cdot \sqrt{N_\varkappa \cdot m}$	$1_\varkappa$	x	p_3	0	0	p_3'	0	0	p_3''	0	0	p_3'''	0	0
		y	0	p_3	0	0	p_3'	0	0	p_3''	0	0	p_3'''	0
		z	0	0	q_3	0	0	q_3'	0	0	q_3''	0	0	q_3'''
	$2_\varkappa$	x	p_3	0	0	p_3'	0	0	$-p_3''$	0	0	$-p_3'''$	0	0
		y	0	p_3	0	0	p_3'	0	0	$-p_3''$	0	0	$-p_3'''$	0
		z	0	0	q_3	0	0	q_3'	0	0	$-q_3''$	0	0	$-q_3'''$

Aus ihnen folgen die zugehörigen Eigenmomente $\mathfrak{L}_j$ durch die Beziehung:[1])

$$\mathfrak{L}_j = \frac{1}{\Delta} \sum_k \cdot e_k \cdot \mathfrak{a}_{kj}, \tag{33}$$

die in unserem Falle lauten wird:

$$\mathfrak{L}_j = -\frac{e}{\Delta} \left\{ N_\alpha \left(\mathfrak{a}_{1\alpha j} + \mathfrak{a}_{2\alpha j} \right) + N_\varkappa \left(\mathfrak{a}_{1\varkappa j} + \mathfrak{a}_{2\varkappa j} \right) \right\}. \tag{33a}$$

Es wird also:

$$\text{(32b)} \quad \begin{cases} \mathfrak{L}_j^x = -\dfrac{2e}{\Delta\sqrt{m}} \left(\sqrt{N_\alpha} \cdot p_1^j + \sqrt{N_\varkappa} \cdot p_3^j \right) = \mathfrak{L}_j^y \\ \mathfrak{L}_j^z = -\dfrac{2e}{\Delta\sqrt{m}} \left(\sqrt{N_\alpha} \cdot q_1^j + \sqrt{N_\varkappa} \cdot q_3^j \right) \end{cases}$$

d. h. aber:

$$\text{(33c)} \quad \begin{cases} \mathfrak{L}_1 = -\dfrac{2e}{\Delta\sqrt{m}} \left(\sqrt{N_\alpha} \cdot p_1 + \sqrt{N_\varkappa} \cdot p_3 \right) \cdot \mathfrak{i}_1 & \mathfrak{L}_7 = 0 \\ \mathfrak{L}_2 = -\dfrac{2e}{\Delta\sqrt{m}} \left(\sqrt{N_\alpha} \cdot p_1 + \sqrt{N_\varkappa} \cdot p_3 \right) \cdot \mathfrak{i}_2 & \mathfrak{L}_8 = 0 \\ \mathfrak{L}_3 = -\dfrac{2e}{\Delta\sqrt{m}} \left(\sqrt{N_\alpha} \cdot q_1 + \sqrt{N_\varkappa} \cdot q_3 \right) \cdot \mathfrak{i}_3 & \mathfrak{L}_9 = 0 \\ \mathfrak{L}_4 = -\dfrac{2e}{\Delta\sqrt{m}} \left(\sqrt{N_\alpha} \cdot p_1' + \sqrt{N_\varkappa} \cdot p_3' \right) \cdot \mathfrak{i}_1 & \mathfrak{L}_{10} = 0 \\ \mathfrak{L}_5 = -\dfrac{2e}{\Delta\sqrt{m}} \left(\sqrt{N_\alpha} \cdot p_1' + \sqrt{N_\varkappa} \cdot p_3' \right) \cdot \mathfrak{i}_2 & \mathfrak{L}_{11} = 0 \\ \mathfrak{L}_6 = -\dfrac{2e}{\Delta\sqrt{m}} \left(\sqrt{N_\alpha} \cdot q_1' + \sqrt{N_\varkappa} \cdot q_3' \right) \cdot \mathfrak{i}_3 & \mathfrak{L}_{12} = 0 \end{cases}$$

1) Born, l. c. S. 598, Gl. 173.

Die Schwingungen, die zu den Wurzeln Ω_j mit $j = 7-12$ gehören, sind somit optisch inaktiv. Haben wir nun die Größe der Eigenmomente $\mathfrak{L}_j$, so wird der Brechungsindex durch folgende Gleichung bestimmt:[2]

$$(32) \qquad n^2 - 1 = 4\pi\Delta \sum \frac{\mathfrak{L}_j^2}{\Omega_j - \omega^2},$$

wo $\Omega_j = \omega_j^2$ ist und ω die Schwingungszahl des einfallenden Lichtes bedeutet.

Gebraucht man die Abkürzungen:

$$(35) \qquad \begin{aligned} \left(\sqrt{N_\alpha}\cdot p_1 + \sqrt{N_\varkappa}\cdot p_3\right) &= P_1 \quad \text{und entsprechend } P_1' \\ \left(\sqrt{N_\alpha}\cdot q_1 + \sqrt{N_\varkappa}\cdot q_3\right) &= Q_1 \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \text{»} \quad Q_1', \end{aligned}$$

so kann man den Brechungsindex darstellen durch:

$$(36\text{a}) \qquad n_x^2 - 1 = n_y^2 - 1 = 4\left\{\frac{P_1^2}{w_1 - \omega^2/R} + \frac{P_1'^2}{w_4 - \omega^2/R}\right\}$$

$$(36\text{b}) \qquad n_z^2 - 1 = 4\left\{\frac{Q_1^2}{w_3 - \omega^2/R} + \frac{Q_1'^2}{w_6 - \omega^2/R}\right\}$$

V. Der Fall (a).

Im Falle (a), wenn man für das Quecksilber keine Resonanzelektronen ansetzt, d. h. $N_\varkappa = O$ wird, bleibt in dem oben aufgestellten Koeffizientenschema nur ein Teil stehen. Man hat dann sechs Bewegungsgleichungen entsprechend 1_{ε_α} und 2_{ε_α} und den drei Koordinatenrichtungen. Die charakteristische Gleichung nimmt die einfachere Form an:

$$(37) \qquad \begin{array}{ccccccccc} (a_{1_\alpha} + b_{1_\alpha})^2 & \cdot & (a_{2_\alpha} + b_{2_\alpha}) & \cdot & (a_{1_\alpha} - b_{1_\alpha})^2 & \cdot & (a_{2_\alpha} - b_{2_\alpha}) & = & 0 \\ \text{I} & \cdot & \text{II} & \cdot & \text{III} & \cdot & \text{IV} & = & 0 \end{array}$$

Ihre vier verschiedenen Wurzeln mögen sein:

$$(38) \qquad \begin{cases} \Omega_1 = \Omega_2 & \text{zu I gehörig} \\ \Omega_3 & \text{» II »} \\ \Omega_4 = \Omega_5 & \text{» III »} \\ \Omega_6 & \text{» IV »} \end{cases}$$

Aus einer wie im Falle (b) durchgeführten Rechnung erhält man die Beziehungen zwischen den Amplituden:

$$(39\text{a}) \qquad \text{Für } \Omega = \Omega_1 = \Omega_2 \text{ wird } \begin{cases} x_1 = x_2 \\ y_1 = y_2 \\ z_1 = z_2 = 0 \end{cases}$$

---

2) Born, l. c. S. 599, Gl. 177'.

(39b) Für $\Omega = \Omega_3$ wird $\begin{cases} x_1 = x_2 = 0 \\ y_1 = y_2 = 0 \\ z_1 = z_2 \end{cases}$

(39c) Für $\Omega = \Omega_4 = \Omega_5$ wird $\begin{cases} x_1 = -x_2 \\ y_1 = -y_2 \\ z_1 = \quad z_2 = 0 \end{cases}$

(39d) Für $\Omega = \Omega_6$ wird $\begin{cases} x_1 = \quad x_2 = 0 \\ y_1 = \quad y_2 = 0 \\ z_1 = -z_2 \end{cases}$

Das Schema der normierten Eigenschwingungen gibt die Tabelle VI wieder.

Tabelle VI.

	k		Ω_1	Ω_2	Ω_3	Ω_4	Ω_5	Ω_6
$\mathfrak{a}_{kj}^{x} \cdot \sqrt{N_\alpha \cdot m}$	1_α	x	α	0	0	δ	0	0
		y	0	α	0	0	δ	0
		z	0	0	γ	0	0	ε
	2_α	x	α	0	0	$-\delta$	0	0
		y	0	α	0	0	$-\delta$	0
		z	0	0	γ	0	0	$-\varepsilon$

Hierbei müssen die Bedingungen erfüllt sein:

(40) $\begin{matrix} 2\alpha^2 = 1 \\ 2\gamma^2 = 1 \\ 2\delta^2 = 1 \\ 2\varepsilon^2 = 1 \end{matrix}$ und $\begin{Bmatrix} \alpha\delta - \alpha\delta \\ \gamma\varepsilon - \gamma\varepsilon \end{Bmatrix} \begin{matrix} = 0 \\ = 0 \end{matrix}$

$\alpha, \gamma, \delta, \varepsilon$ nehmen also den speziellen Wert $\sqrt{\frac{1}{2}}$ an.

Die Eigenmomente ergeben sich zu:

(41) $$\begin{aligned} L_1 &= \frac{e\sqrt{N_\alpha}}{\Delta\sqrt{m}} 2\sqrt{\tfrac{1}{2}} \cdot \mathfrak{i}_1 = F \cdot \mathfrak{i}_1 & \quad L_4 &= 0 \\ L_2 &= \qquad\qquad = F \cdot \mathfrak{i}_2 & \quad L_5 &= 0 \\ L_3 &= \qquad\qquad = F \cdot \mathfrak{i}^3 & \quad L_6 &= 0 \end{aligned}$$

und die Endformel für den Brechungsexponenten in dieser Fassung und mit den oben eingeführten Abkürzungen:

(42a) $$n_x^2 - 1 = n_y^2 - 1 = \frac{2N_\alpha}{w_1 - \omega^2/R}$$

(42b) $$n_z^2 - 1 = \frac{2N}{w_3 - \omega^2/R}$$

VI. Die Zahlenwerte der Summensymbole.

Die Berechnung der Summen wurde in engem Anschluß an die Arbeit von Hermann durchgeführt, unter Benutzung der von ihm dort abgeleiteten, vereinfachten Formeln[1]). Sie entspricht der Darstellung von Born[2]) für die elektromagnetischen Gitterpotentiale mit Hilfe Ewaldscher Reihen und unter Verwendung des Kunstgriffs der Ewaldschen Trennungsstelle[3]). Die zweiteilige Formel lautet:

$$(43) \qquad \begin{bmatrix} 0 \\ k k' \\ x x \end{bmatrix} = (P_{kk'})^1_x + (P_{kk'})^2_x$$

wobei die Summanden folgende Werte haben:

$$(43\text{a}) \quad \ldots (P_{kk'})^1_x = -\frac{4\pi e_k \cdot e_{k'}}{\triangle} \mathop{\mathrm{S}}_{\mathfrak{L}} 2 \cdot \frac{\mathfrak{L}_x^2}{\mathfrak{L}^2} \cdot c^{-\frac{\pi^2}{\varepsilon^2}\mathfrak{L}^2} \cdot \cos 2\pi (\mathfrak{L}, \mathfrak{r}_{k'} - \mathfrak{r}_k)$$

$$(43\text{b}) \begin{cases} \ldots (P_{kk'})^2_x = + \dfrac{4\pi e_k \cdot e_{k'}}{\triangle} \left(\dfrac{\triangle}{4\pi}\right) \mathop{\mathrm{S}}_{l} \dfrac{1}{\varrho^5} \Big\{ [3\varrho_x^2 - \varrho^2] \\ \cdot \left[1 - F(\varepsilon\varrho) + \dfrac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\varepsilon^2\varrho^2} \cdot \varepsilon\varrho\right] + \dfrac{4\varepsilon^3}{\sqrt{\pi}} \varrho_x^2 \cdot \varrho^3 \cdot e^{-\varepsilon\varrho^2} \Big\} \end{cases}$$

wobei $F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$, das Gausssche Fehlerintegral ist.

Hier st $\varrho = \left|\mathfrak{r}_k^l - \mathfrak{r}_{k'}\right|$ gesetzt und L[4]) $= \frac{1}{2\pi} \cdot \mathfrak{q}^l = l_1 \cdot \mathfrak{b}_1 + l_2 \cdot \mathfrak{b}_2 + l_3 \cdot \mathfrak{b}_3$, wo $\mathfrak{b}_i$ die Grundvektoren des reziproken Gitters sind[5]). ε ist eine Konstante, die so bestimmt werden muß, daß beide Teile der Summe möglichst gut konvergieren. In unserem Falle wurde mit $\varepsilon = 2$ und zur Kontrolle mit $\varepsilon = \frac{\pi}{2} \cdot \sqrt{2}$ gerechnet. Zu bestimmen waren drei Werte: $A^{\alpha}_{1_\varkappa}$, $B^{\varkappa}_{1_\varkappa}$, $A^{\varkappa}_{1_\varkappa}$. Doch wurde der Sicherheit halber die Rechnung auch für die drei entsprechenden Größen $A^{\alpha}_{2_\varkappa}$, $B^{\varkappa}_{2_\varkappa}$, $A^{\varkappa}_{2_\varkappa}$ durchgeführt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben.

---

1) C. Hermann, l. c. S. 127, Gl. 57 und 58.
2) M. Born, l. c. § 41—43.
3) P. P. Ewald, Ann. d. Ph. **64**, 253 (1921).
4) C. Hermann, l. c. S. 125.
5) P. P. Ewald, Zeitschr. f. Kr. **56**, 129 (1921).

Tabelle VII.

	ε_1	ε_2		ε_1	ε_2		ε_1	ε_2
$A^{\alpha}_{1_\varkappa}$	+ 0,79749	+ 0,79748	$B^{\varkappa}_{1_\varkappa}$	— 0,10967	— 0,10967	$A^{\varkappa}_{1_\varkappa}$	+ 0,44680	+ 0,44682
$A^{\alpha}_{2_\varkappa}$	— 0,59499	— 0,59499	$B^{\varkappa}_{2_\varkappa}$	+ 1,21935	+ 1,21931	$A^{\varkappa}_{2_\varkappa}$	+ 0,10639	+ 0,10640
Σ	+ 0,99999	+ 0,99997	Σ	+ 1,00000	+ 0,99998	Σ	+ 1,00000	+ 1,00004
$\bar{A}^{\alpha}_{1_\varkappa}$	+ 0,79749		$\bar{B}^{\varkappa}_{1_\varkappa}$	— 0,10967		$\bar{A}^{\varkappa}_{1_\varkappa}$	+ 0,44681	
$\bar{A}^{\alpha}_{2_\varkappa}$	— 0,59499		$\bar{B}^{\varkappa}_{2_\varkappa}$	+ 1,21933		$\bar{A}^{\varkappa}_{2_\varkappa}$	+ 0,10640	

Die Gleichungen (12) sind durchwegs erfüllt. Die größte Abweichung zweier Werte für ε_1 und ε_2 beträgt 0,003 %. Hiernach nehmen die oben eingeführten Größen R, S und T folgende Zahlenwerte an:

Tabelle VIII.

$$A^{\varkappa}_{1_\varkappa} + B^{\varkappa}_{1_\varkappa} = R_1 = + 0{,}3371$$
$$A^{\varkappa}_{2_\varkappa} + B^{\varkappa}_{2_\varkappa} = R_2 = + 1{,}3257 = 2(1 - R_1)$$
$$A^{\alpha}_{1_\varkappa} - A^{\varkappa}_{1_\varkappa} = S_1 = + 0{,}3507$$
$$A^{\alpha}_{2_\varkappa} - A^{\varkappa}_{2_\varkappa} = S_2 = - 0{,}7014 = - 2\,S_1$$
$$A^{\alpha}_{1_\varkappa} + B^{\varkappa}_{1_\varkappa} = T_1 = + 0{,}6878 = (R_1 + S_1)$$
$$A^{\alpha}_{2_\varkappa} + B^{\varkappa}_{2_\varkappa} = T_2 = + 0{,}6244 = (R_2 + S_2)$$

VII. Die numerischen Werte für die Brechungsindices.

Bis heute liegen über die Doppelbrechung von Kalomel zwei Messungen vor. Die eine gibt nur einen einzigen Wert und zwar für rotes Licht und stammt von Sénarmont[1]). Die zweite ist von Dufet[2]) und gibt drei Werte, je einen für die *Li*-, *Na*- und *Tl*-Linie. Die Zahlenwerte seien hier wiedergegeben:

Tabelle IX.

	Lichtart	$\lambda\,(\mu\mu)$	n_ε	n_0
I	*Tl*	535,1	2,7129	1,99085
II	*Na*	589,0	2,6559	1,97325
III	*Li*	670,8	2,6006	1,95560

1) Annuaire du bureau des longitudes, 1868.

2) Bull. d. l. Soc. Franc. de Minéralogie, **21** (1898).

$n_0 = n_x = n_y$: Brechungsindex des ordentlichen Strahles.
$n_\varepsilon = n_z$: » » außerordentl. »

Aus diesen drei Werten muß die Zahl der Resonanzelektronen und die Größe der Eigenschwingungen entnommen werden.

1. Der Fall (a). Resonanzelektronen nur im Anion.

Hier lautet die Formel für den Brechungsindex ausführlicher:

$$n_x^2 - 1 = \frac{2 \cdot N_\alpha}{(\omega_\alpha^2 - \omega^2)/R - N_\alpha \cdot R_1 - S_1} = M^x$$

und entsprechend für M^z. (Mit den Indices *I*, *II*, *III*, mögen die in der Tabelle angegebenen drei Lichtarten charakterisiert sein.) Aus den sechs Größen M_I^x bis M_{III}^z folgen Werte von N_α, die zwischen 4,52 und 4,77 liegen, d. h. näher an 5 als an 4. Bei der Forderung der Ganzzahligkeit für N_α wird man also $N_\alpha = 5$ zu setzen versuchen. Für den außerordentlichen Strahl erhält man die günstigsten Werte der Doppelbrechung bei $\Omega_\alpha = 7{,}921$. Rechnet man mit dieser Eigenschwingung auch für den ordentlichen Strahl, so ergeben sich die in Tabelle X angegebenen Zahlen.

Tabelle X.

$N_\alpha = 5$; $\Omega_\alpha = 7{,}921$.

	n_ε		n_0	
	ber.	beob.	ber.	beob.
Tl	2,712	2,713	1,682	1,991
Na	2,656	2,656	1,675	1,973
Li	2,606	2,601	1,667	1,956

Die Abweichungen vom beobachteten Wert betragen für den ordentlichen Strahl im Durchschnitt 15%, außerdem ist die Dispersion nur halb so groß wie sie sein müßte.

Will man bessere Übereinstimmung mit den Beobachtungsresultaten bekommen, so muß man zur Annahme einer anisotropen Bindung greifen. Dann hat man für die *a*- und *c*-Richtung zwei verschiedene Eigenschwingungszahlen Ω_α^x und Ω_α^z. Die besten Werte für diesen Fall gibt Tabelle XI.

Tabelle XI.

$N_\alpha = 5$; $\Omega_\alpha^x = 5{,}839$ und $\Omega_\alpha^z = 7{,}921$.

	n_ε		n_0	
	ber.	beob.	ber.	beob.
Tl	2,712	2,713	1,9891	1,9908
Na	2,656	2,656	1,9732	1,9732
Li	2,606	2,601	1,9567	1,9556

$\Omega_\alpha^x = 5{,}839$ und $\Omega_\alpha^z = 7{,}921$ entsprechen ungefähr zwei Schwingungen der Wellenlängen: $\lambda_\alpha^x = 143\,\mu\mu$ und $\lambda_\alpha^z = 123\,\mu\mu$. Für $N_\alpha \gtreqless 5$ erhält man bedeutend schlechtere Werte für die Dispersion. Man sieht also, daß man in diesem Falle ohne die Annahme einer anisotropen Bindung nicht auskommt, wenn man in die richtige Größenordnung der Doppelbrechung kommen will.

2. Der Fall (b). Resonanzelektronen im Anion und Kation.

Für diese Formel konnten wegen ihrer Kompliziertheit nur die wahrscheinlichsten Werte durch Probieren gefunden werden. Wieder gab eine Gesamtzahl von 5 Resonanzelektronen die günstigsten Werte für die Dispersion, und zwar war die Verteilung: $N_\alpha = 3$, $N_\varkappa = 2$ die bei weitem beste. Die gefundenen Werte gibt die Tabelle XII an.

Tabelle XII.

$N_\alpha = 3$; $N_\varkappa = 2$; $\Omega_\alpha = 7{,}524$; $\Omega_\varkappa = 9{,}376$.

	I	II	III
n_ε ber.	2,7299	2,6752	2,6203
n_ε beob.	2,7129	2,6559	2,6006
Diff.	0,0170	0,0193	0,0197
%	+ 0,62	+ 0,71	+ 0,76
n_0 ber.	1,9455	1,9308	1,9155
n_0 beob.	1,9908	1,9732	1,9556
Diff.	— 0,0453	— 0,0424	— 0,0401
%	— 2,30	— 2,15	— 2,05

Ω_α entspricht ungefähr einer Wellenlänge von $\lambda_\alpha = 127\ \mu\mu$
$\Omega_\varkappa$ » » » » » $\lambda_\varkappa = 113{,}3\ \mu\mu$.

Zum Vergleich seien die Zahlen angeführt, die man für $N_\alpha = 4$; $N_\varkappa = 1$ erhält. Sie führen zu Eigenschwingungen von ungefähr derselben Größe wie bei $N_\alpha = 3$; $N_\varkappa = 2$.

Tabelle XIII.

$N_\alpha = 4$; $N_\varkappa = 1$; $\Omega_\alpha = 7{,}52$; $\Omega_\varkappa = 9{,}38$.

	I	II	III
n_ε ber.	2,816	2,758	2,693
n_ε beob.	2,713	2,656	2,601
Diff.	0,103	0,102	0,092
%	+ 3,8	+ 3,8	+ 3,5
n_0 ber.	1,878	1,865	1,853
n_0 beob.	1,991	1,973	1,955
Diff.	— 0,113	— 0,108	— 0,102
%	— 5,7	— 5,5	— 5,2

Die Übereinstimmung ist bedeutend schlechter. Noch größere Differenzen mit den Beobachtungen ergaben sich für:

$$N_\alpha = 2;\ N_\varkappa = 3$$
$$N_\alpha = 2;\ N_\varkappa = 2$$
$$N_\alpha = 2;\ N_\varkappa = 1$$
$$N_\alpha = 3;\ N_\varkappa = 3.$$

Geht man noch einen Schritt weiter und nimmt auch in dem Falle, daß sich beide Atome mit ihren Außenelektronen an den Gitterschwingungen beteiligen, eine anisotrope Bindung an, so genügt es, entweder die eine oder die andere Atomart ungleichförmig gebunden anzunehmen. Dann kann man die Beobachtungsresultate ebenso genau wie im Falle (a) bei anisotroper Bindung angeben. Die Anisotropie ist jedoch hier eine bedeutend geringere.

Für $\Omega_\alpha = 7{,}52$ würde $\Omega_\varkappa^x = 8{,}77$ (= 117,2 $\mu\mu$) werden,
wobei $\Omega_\varkappa^z = 9{,}38$ (= 113,3 ») ist.
Für $\Omega_\varkappa = 9{,}38$ würde $\Omega_\alpha^x = 7{,}22$ (= 129 ») werden,
wobei $\Omega_\alpha^z = 7{,}52$ (= 127 ») ist.

Aus den drei gemessenen Werten aber ist eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten nicht zu erreichen.

Zusammenfassung.

Als Ergebnis der Rechnung läßt sich also hinstellen: Es gelingt, durch die Wahl von drei Resonanzelektronen im Chlor und zweien im Quecksilber und von passenden Eigenschwingungen der Ionen die gemessene Doppelbrechung und Dispersion befriedigend wiederzugeben. Trotzdem ist es unwahrscheinlich, daß man diese Zahl der Dispersionselektronen hierdurch als die wirklich vorhandene angeben kann. Denn die Struktur besitzt einen Freiheitsgrad, und es läßt sich durch geringe Veränderung des Parameters ein beträchtlich anderes optisches Verhalten erreichen[1]. Nur wenn die Dispersion über ein wesentlich größeres Gebiet experimentell vermessen wäre, würden die Angaben ausreichen, um sowohl den Parameter als auch die Zahl der Dispersionselektronen auf diesem Wege festzulegen. Denn die Intensitäten der Röntgenreflexionen gestatten nur geringe Abweichungen des Parameters von den hier angegebenen Werten. Man hätte für mehrere Werte des Bereiches zwischen

---

[1]) E. Hylleraas, Ph. Zeitschr. **26**, 811 (1925).

$v = \frac{1}{8}$ und $\frac{1}{4}$ alle oben diskutierten Einzelfälle durchzurechnen und bekäme dann eine zweifache Mannigfaltigkeit von Kurvenscharen, welche die Doppelbrechung in Abhängigkeit vom Parameter wiedergibt, wobei die einzelnen Kurven einer Schar durch bestimmte Annahmen über die Dispersionselektronen gegeben sind. Falls an genügend Stellen des Spektrums Messungen vorhanden sind, läßt sich sowohl eine Auswahl unter den verschiedenen Parameterwerten treffen, als auch eine Entscheidung über die Zahl und Verteilung der Dispersionselektronen herbeiführen.

Es ist beabsichtigt, die Untersuchung in dieser Richtung fortzuführen.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

(Eingegangen den 30. März 1926.

V. Zur Kristallstruktur des festen Kohlendioxyds.

Von

H. Mark und **E. Pohland** in Berlin-Dahlem.

Für die Entfernung des O-Atoms vom C-Atom im Gitter des CO_2 haben die Herren Keesom und de Smedt den Wert 1,055 A berechnet[1]), während E. Pohland und H. Mark 1,59 A angegeben haben[2]). Dieser Unterschied beruht wohl im wesentlichen auf verschiedener Interpretation der Messungsergebnisse. In beiden Fällen wurde nämlich die kristallisierte Kohlensäure an eine dünnwandige Kapillare ankondensiert, die mit flüssiger Luft gefüllt war und etwa 1 mm Durchmesser besaß. Die Halbwertsdicke der flüssigen Luft für die verwendeten Strahlungen (*Fe, Cu, Cr*) beträgt etwa 0,8 mm, d. h. es wird durch die Kapillare ein beträchtlicher Teil der Strahlung absorbiert. Dies macht sich auch dadurch bemerkbar, daß die Linien am Film aufgespalten erscheinen[3]). Diesen Absorptionseffekt haben wir bei unserer Auswertung der Intensitäten berücksichtigt, er hat zur Folge, daß man die Intensität der in der Richtung ϑ abgehenden Interferenz mit einem Faktor A zu multiplizieren hat, der von der Form ist:

$$A = \int e^{-\mu(s_1 + s_2)} d\sigma;$$

das Integral ist über den ganzen Zylindermantel zu erstrecken; s_1 und s_2 sind die Wege des Lichtes zu und von einem bestimmten herausgegriffenen Punkt an der Oberfläche.

Das Integral läßt sich für kreisförmigen Querschnitt nicht in geschlossener Form berechnen, sondern wurde für die in Frage kommenden Interferenzrichtungen ϑ numerisch ausgewertet. Der Faktor hat im allgemeinen zur Folge, daß die Intensität der unter größeren Winkeln liegenden Interferenzen zu stark erscheint, weil sie durch Absorption nicht so geschwächt werden, wie die unter kleinen Winkeln abgehenden Debye-Scherrer-Kegel. Mit ihm wurden die gefundenen Intensitäten auf die wirklich zu erwartenden korrigiert; aus diesem Grunde haben wir z. B. der Interferenz (320) eine zu geringe Intensität zugeschrieben. Maßgebend für diese Korrektur sind der Absorptionskoeffizient und die geometrische Form der Kapillare (Kreisform oder elliptische Form). Da der so von uns erhaltene Parameterwert mit dem der Herren Keesom und de Smedt nicht übereinstimmte, haben wir es für notwendig gehalten,

1) Proc. Amst. Ac. **27**, 839 (1924).
2) Zeitschr. f. Krist. **61**, 293 (1925).
3) Vgl. W. H. Keesom u. J. de Smedt, l. c.

neues experimentelles Material zu sammeln, das von dieser Absorptionsbeeinflussung möglichst frei ist. Hierzu haben wir in einer Seemann-Bohlinschen Kammer[1]) durch Reflexion an einer kondensierten Schicht von CO_2 mehrere Aufnahmen gemacht und aus ihnen den Parameter $C—O$ berechnet. Hier kommt nur die Absorption in dem lockeren CO_2-Pulver in Frage; sie kann sicher vernachlässigt werden. Wir fanden, daß sich die Intensitäten am besten mit einem Parameterwert zwischen 1,1 und 1,15 A wiedergeben lassen. Dieser Wert ist beträchtlich kleiner als der zuerst von uns angegebene und nur wenig größer als der Wert der Herren Keesom und de Smedt; er zeigt, daß wir den Einfluß der Absorption bei der Berechnung des ersten Wertes überschätzt haben[2]). In Anbetracht zahlreicher bei der Rechnung noch gemachter Vernachlässigungen (Nichtberücksichtigung des Temperatureffektes, des Atomformfaktors, des Comptoneffektes usw.) glauben wir auf Grund unserer Messungen, eine schärfere Angabe des Parameters nicht machen zu sollen. Die noch bestehende Differenz der beiden Werte kann man wohl in Anbetracht der Tatsache, daß nur Pulveraufnahmen vorliegen, als innerhalb der Fehlergrenzen liegend ansehen.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir auch einige Versehen berichtigen, die in der Arbeit über das Gitter des Ammoniaks stehen geblieben sind und auf die uns Herr de Smedt freundlicher Weise aufmerksam gemacht hat[3]). Es soll auf Seite 536 heißen:

in T^1 auf den Achsen $[111]^{0\,0}$, $[1\bar{1}1]^{0\,0}$, $[11\bar{1}]^{0\,0}$, $[\bar{1}11]^{0\,0}$,
in T^4 auf den Achsen $[111]^{0\,0}$, $[1\bar{1}1]^{\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}}$, $[1\bar{1}1]^{\frac{1}{2}\,0}$, $[1\bar{1}1]^{0\,\frac{1}{2}}$.

In der Tabelle 2 fehlt der Strukturfaktor für die Ebene (210); er lautet:

$$\text{in } T^1 \quad 2(\cos 6\pi u + \cos 2\pi u)$$
$$\text{in } T^4 \quad 2(\cos 6\pi u + \cos 2\pi u).$$

und ist in letzterer Raumgruppe wegen der Tetartoedrie nicht mit dem Strukturfaktor von (201) gleichlautend.

Eingegangen den 30. März 1926.

---

1) H. Seemann, Ann. d. Phys. **59**, 455 (1919); H. Bohlin, Ann. d. Phys. **61**, 421 (1920).

2) Wahrscheinlich war die Kapillare niemals ganz mit flüssiger Luft gefüllt.

3) Wir sind Herrn Prof. de Smedt für seine liebenswürdigen Hinweise zu großem Danke verpflichtet.

Nachschrift bei der Korrektur: Inzwischen ist eine Arbeit von H. Krüner (Zeitschrift f. Krist. **63**, 275) erschienen, in der ebenfalls nach der Seemann-Bohlinschen Methode eine Parameterbestimmung des CO_2 ausgeführt wurde. Krüner findet 1,05. Damit ist der niedrige Wert des Parameters wohl sicher gestellt und der von uns ursprünglich angegebene zu streichen.

VI. Lorentz-Faktor und Intensitätsverteilung in Debye-Scherrer-Ringen.

Von

M. v. Laue in Berlin-Zehlendorf.

(Mit 4 Textfiguren.)

Über die Bedeutung des Lorentzschen Intensitätsfaktors in der Theorie der Röntgenstrahleninterferenzen bei einem einzelnen Kristall herrschen erfahrungsgemäß auch unter den Sachkundigen noch gewisse Zweifel. Diese haben die Veranlassung zu der nachfolgenden Untersuchung gegeben, in welcher die zum genannten Faktor führende und eine Reihe ähnlicher Integrationen in vereinfachter und übersichtlicher Art dargestellt werden sollen. Der erste Teil setzt dabei, wie seinerzeit Lorentz, die Interferenzmaxima, welche von einem einzelnen idealen Kristall bei streng monochromatischem Röntgenlicht geliefert werden, als unendlich scharf voraus; er bezweckt lediglich eine Klärung theoretischer Fragen. In Teil II lassen wir diese Annahme fallen, um den Einfluß der Teilchengröße und -form auf den Intensitätsverlauf in einem Debye-Scherrer-Ring zu erörtern und deren Bestimmung uns Beobachtungen zu ermöglichen[1]). In beiden Teilen muß man die einzelnen Kristalle so klein denken, daß die von Ewald berücksichtigte Wechselwirkung zwischen den Atomen ohne Einfluß bleibt.

Wir führen hier kurz die bekannten mathematischen Grundlagen aller solcher Rechnungen an[2]). Es bezeichnen $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ ein primitives Tripel von Translationen des Raumgitters, so gewählt, daß das skalare Produkt $(\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3)$ positiv ist; es bedeuten ferner

$$(1)\qquad \mathfrak{b}_1 = \frac{[\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3]}{(\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3)} \qquad \mathfrak{b}_2 = \frac{[\mathfrak{a}_3\mathfrak{a}_1]}{(\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3)} \qquad \mathfrak{b}_3 = \frac{[\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2]}{(\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3)}$$

die Grundvektoren des reziproken Gitters, $\mathfrak{s}_0$ und $\mathfrak{s}$ sind Einheitsvektoren in der Richtung des einfallenden Strahls und der Richtung vom

1) Für kubische Kriställchen von Würfelform ist dieselbe Frage schon behandelt bei R. W. G. Wyckoff, the structure of crystals, New York U. S. A. 1924, S. 374 u. f.; für andere Kristalle, die aber in ihrer Gestalt zur Elementarzelle ähnlich sein müssen, von N. Seljakow, Zeitschr. f. Phys. 31, 439 und 33, 648 (1925).

2) Enzyklopädie der Mathem. Wissenschaften, Band V, Artikel Wellenoptik.

Kristall zum Aufpunkt; λ ist die Wellenlänge des Lichts, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Ferner definieren wir

(2) $$\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \mathfrak{H}$$

(3) $$A_i = k(\mathfrak{a}_i \mathfrak{H}) \qquad i = 1, 2, 3$$

Liegt zwischen $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{s}_0$ der Winkel χ, so folgt aus (2) durch Quadrieren:

(3 a) $$4 \sin^2 \frac{\chi}{2} = \mathfrak{H}^2.$$

Die Auflösung der Gleichungen (3) nach $\mathfrak{H}$ lautet, wie man durch skalare Multiplikation mit $\mathfrak{a}_i$ leicht bestätigt:

(4) $$k\mathfrak{H} = \sum_{i=1}^{3} A_i \mathfrak{b}_i.$$

Wegen (2) können wir dafür schreiben:

(5) $$k(\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = \sum_{i=1}^{3} A_i \mathfrak{b}_i.$$

Da ferner nach derselben Beziehung

(6) $$\mathfrak{H}^2 = 2(\mathfrak{s}\mathfrak{H})$$

ist, folgt aus (4):

(7) $$k = \frac{(\Sigma A_i \mathfrak{b}_i)^2}{2(\mathfrak{s}, \Sigma A_i \mathfrak{b}_i)}.$$

Für den einzelnen Kristall bei monochromatischer Beleuchtung ist die Intensität eine Funktion $f(A_i)$. Interferenzmaxima liegen, wo

(8) $$A_i = 2h_i\pi \qquad (i = 1, 2, 3)$$

ist und wo die h_i ganze Zahlen sind. Wir nennen $f(A_i)$ die Interferenzfunktion. Da sie gleich dem Quadrat des absoluten Betrags einer Summe

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} e^{i(m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3)}$$

ist (in der die Summationsgrenzen durch Größe und Gestalt des Kristalls gegeben sind), so ist sie, wie jeder einzelne Summand, in jedem A_i periodisch mit der Periode 2π. Ihr Verlauf in der Nähe eines Maximums ist somit unabhängig von den dieses Maximum kennzeichnenden Zahlen h_i. Struktur-, Atomform- und Wärmefaktor sind als Funktionen der A_i gegen $f(A_i)$ langsam veränderlich und lassen sich deshalb leicht nachträglich in die folgenden Betrachtungen einführen. Wir lassen sie zur Vereinfachung fort.

Die vorzunehmenden dreifachen Integrationen verwandeln wir stets in Integrationen nach den A_i. Zur geometrischen Veranschaulichung

dient uns ein Raum, in welchem

$$\sum_{i=1}^{3} A_i \mathfrak{b}_i$$

den Radius-Vektor vom Nullpunkt zum Aufpunkt darstellt. Die A_i sind in ihm kartesische, im allgemeinen schiefwinklige Koordinaten, die $\mathfrak{b}_i$ geben die Richtungen der Koordinatenachsen an. Das Raumelement dV ist bestimmt durch

$$(9) \qquad dV = (\mathfrak{b}_1 \mathfrak{b}_2 \mathfrak{b}_3)\, dA_1\, dA_2\, dA_3 = \frac{dA_1\, dA_2\, dA_3}{(\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)};$$

denn $(\mathfrak{b}_1 \mathfrak{b}_2 \mathfrak{b}_3)$ ist der Inhalt des von den Vektoren $\mathfrak{b}_i$ aufgespannten Parallelepipedes.

Die Gleichungen (8) bestimmen in diesem Raum die Punkte eines Gitters, das sich vom reziproken Raumgitter nur durch die Dehnung um den Faktor 2π unterscheidet. Wir nennen sie ganzzahlige Punkte. Zu jedem von ihnen gehört nach (3a), (4) und (8) der Winkel χ_h, der sich aus der Formel

$$(9\text{a}) \qquad \sin \frac{\chi_h}{2} = \frac{\pi}{k_h} \left| \Sigma h_i \mathfrak{b}_i \right|$$

bestimmt; k_h ist der aus (7) und (8) folgende Wert von k.

Teil I.

Die Interferenzfunktion hat unendlich scharfe Maxima.

§ 1. Der Lorentzfaktor. Einzelner Kristall, Wellenlänge und Richtung des einfallenden Strahls sind veränderlich.

Setzen wir die spektrale Intensität für den schmalen, in Betracht kommenden Bereich als konstant voraus, so können wir für die Intensität der abgebeugten Strahlung schreiben:

$$(10) \qquad J_{\text{Lorentz}} = \int f(A_i)\, dk\, d\Omega$$

Die Integration nach k ist zwischen festen Grenzen, k^0 und k', auszuführen; die nach dem Raumwinkel Ω über alle Richtungen, aus denen Strahlung auf den Kristall fällt.

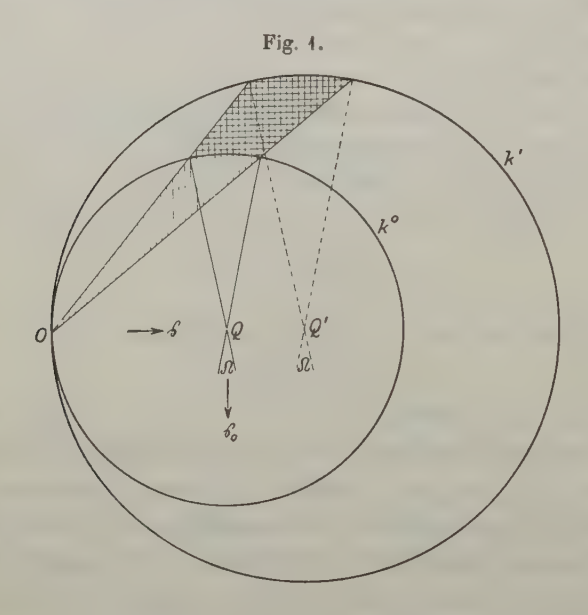
Um diese Integrationen in solche nach den A_i zu verwandeln, fragen wir nach der Gestalt der Flächen $k = \text{const}$ im Raum der Koordinaten A_i. Nach (5) beschreibt der Endpunkt des Vektors $\Sigma A_i \mathfrak{b}_i$ bei veränderlichem $\mathfrak{s}_0$, aber festgehaltenem $\mathfrak{s}$, eine Kugelfläche vom Halbmesser k, deren Mittelpunkt das Ende des vom Nullpunkt aus gezogenen Vektors $k\mathfrak{s}$ ist. (Fig. 1.) Sie geht also durch den Nullpunkt O und berührt in ihm alle anderen Kugeln $k = \text{const}$. Ihre Gleichung erhält man aus (5), indem

Glied $\mathfrak{s}_0$ auf eine Seite für sich bringt und quadriert, in der Form:

$$(11) \qquad (\Sigma A_i \mathfrak{b}_i)^2 - 2k(\mathfrak{s}, A_i \mathfrak{b}_i) = 0.$$

Sie ist »Ausbreitungskugel« im Sinne Ewalds. Durchliefe $\mathfrak{s}_0$ alle Richtungen des Raums, so beschriebe der Endpunkt des Radiusvektors die ganze Kugelfläche $k = \text{const}$. Tatsächlich aber kommt nur ein sogar recht kleiner Winkel Ω für $\mathfrak{s}_0$ in Betracht, von jeder Kugel $k = \text{const}$ also nur der Teil, der unter einem zu $\mathfrak{s}_0$ entgegengesetzt gerichteten Winkel von der Größe Ω erscheint. Verändert man k, so durchstreift dies Flächenstück den in Fig. 1 schraffierten Kegel mit dem Nullpunkt O

Fig. 1.



als Spitze. Das geht entweder aus der Tatsache hervor, daß nach (3) die Verhältnisse $A_1 : A_2 : A_3$ von k unabhängig sind, oder aus Überlegung, daß O Ähnlichkeitspunkt für alle diese Flächen ist. Durch diesen Kegel und die Kugeln $k = k^0$ und $k = k'$ ist der Integrationsbereich vollständig begrenzt; er ist in Fig. 1 durch starke Schraffierung hervorgehoben.

Um $dk\,d\Omega$ durch $dA_1 \cdot dA_2 \cdot dA_3$ auszudrücken, berechnen wir das durch dk und $d\Omega$ bestimmte Raumelement dV. Wir zeichnen dazu in Fig. 2 den Punkt Q, welcher vom Nullpunkt O den Abstand $k\mathfrak{s}$ hat, und beschreiben um ihn die Kugeln mit den Halbmessern k und $k + dk$. Die letztere verrücken wir dann aus ihrer gestrichelten Lage um die durch $dk \cdot \mathfrak{s}$ bestimmte Strecke; ihr Mittelpunkt gerät dabei nach Q' und sie selbst berührt nunmehr die Kugel O. Von Q aus ziehen wir in der zu

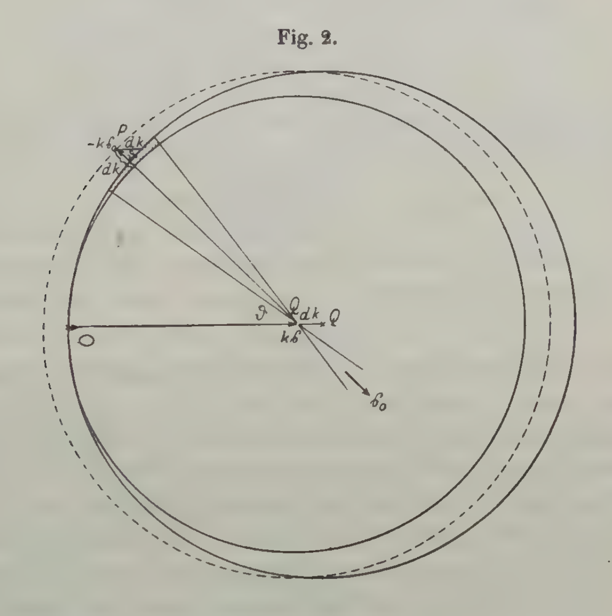
$\mathfrak{s}_0$ entgegengesetzten Richtung alle dem Winkel $d\Omega$ angehörenden Geraden. Sie schneiden die Kugel k beim Punkt P in einem Flächenstück $k^2 d\Omega$. Das gesuchte Raumelement ist gleich diesem Flächenstück multipliziert mit der Dicke δ der Schale zwischen den ausgezogenen Kugeln k und $k + dk$. Nach der Fig. 2 und (3a) ist aber

$$\delta = dk - dk \cdot \cos \chi = 2\, dk \cdot \sin^2 \frac{\chi}{2} = \tfrac{1}{2} \mathfrak{H}^2 \cdot dk \tag{11a}$$

es folgt in Hinblick auf (4)

$$dV = \tfrac{1}{2} k^2 \mathfrak{H}^2 \, dk \, d\Omega = \tfrac{1}{2} (\Sigma A_i \mathfrak{b}_i)^2 \, dk \, d\Omega .$$

Fig. 2.



Aus dem Vergleich mit (9) läßt sich also schließen:

$$dk \, d\Omega = 2 \frac{dA_1 \, dA_2 \, dA_3}{(\Sigma A_i \mathfrak{b}_i)^2 (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)}$$

und

$$J_{\text{Lorentz}} = \frac{2}{(\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)} \iiint \frac{f(A_i)}{(\Sigma A_i \mathfrak{b}_i)^2} \, dA_1 \, dA_2 \, dA_3 . \tag{12}$$

Für die Ausführung des Integrals sind folgende Möglichkeiten zu unterscheiden:

1. Der Integrationsbereich der Fig. 1 enthält einen ganzzahligen Punkt h_1, h_2, h_3 in seinem Inneren. Wegen unserer Voraussetzung des unendlich scharfen Interferenzmaximums bei ihm kommt es dann gar nicht mehr auf die Form des Integrationsbereichs an, sondern man kann über

irgendeinen Teil des Raums der A_i integrieren, der diesen und nur diesen ganzzahligen Punkt enthält. Immer bekommt das Integral

$$\iiint f(A_i)\,dA_1\,dA_2\,dA_3 = F \tag{12a}$$

denselben, von h_1, h_2, h_3 nach der Einleitung unabhängigen Wert. Und es kommt nur auf dies Integral an, weil man die langsam veränderliche Funktion $(\Sigma A_i \mathfrak{b}_i)^2$ durch $4\pi^2\,(\Sigma h_i \mathfrak{b}_i)^2$ ersetzen darf. Also folgt (vgl. (9a))

$$J_{\text{Lorentz}} = \frac{F}{2\pi^2 (\Sigma h_i \mathfrak{b}_i)^2 (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)} = \frac{F}{2k^2 \sin^2 \frac{\chi_h}{2} (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)}. \tag{13}$$

Setzt man im besonderen, wie Lorentz es tat,

$$f(A_i) = \frac{\sin^2 M_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1} \cdot \frac{\sin^2 M_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2} \cdot \frac{\sin^2 M_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3}, \tag{14}$$

für große Zahlen M_i, so erstreckt man die Integrationen nach den A_i zweckmäßig von $(2h_i - 1)\pi$ bis $(2h_i + 1)\pi$ und findet[1])

$$J_{\text{Lorentz}} = \frac{32\pi M_1 M_2 M_3}{(\Sigma h_i \mathfrak{b}_i)^2 (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)}. \tag{15}$$

2. Alle ganzzahligen Punkte liegen weit außerhalb des Integrationsbereichs. In diesem Fall wird

$$J_{\text{Lorentz}} = 0.$$

3. Ein ganzzahliger Punkt liegt einer der Grenzflächen des Integrationsbereichs nahe. Diesen Fall kann man mit der Annahme des unendlich steilen Abfalls der Interferenzmaxima nicht behandeln.

4. Die Möglichkeit, daß mehrere ganzzahlige Punkte im Integrationsbereich liegen, dürfte durch die Versuchsbedingungen stets ausgeschlossen sein. Im übrigen wäre dieser Fall leicht auf (1) zurückzuführen.

Nach (13) ist die Intensität unabhängig von der Austrittsrichtung $\mathfrak{s}$, also im Innern eines Interferenzflecks konstant. Wie sie nach außen zu Null abfällt, läßt sich nach dem unter (3) Gesagten hier nicht angeben. Um die Form eines Interferenzflecks zu ermitteln, muß man in Fig. 1 $\mathfrak{s}_0$, Ω, k^0 und k' festhalten, $\mathfrak{s}$ aber verändern und zusehen, in welchen Fällen der stark schraffierte Bereich den in Betracht kommenden ganzzahligen Punkt enthält.

In (13) findet man die bekannte Eigenschaft des Lorentzfaktors wieder, für denselben Interferenzpunkt, also konstantes χ, unter den verschiedenen in ihm möglichen Schwingungen die Grundschwingung (mit dem kleinsten k) zu bevorzugen. Durchläuft man die Rechnung rückwärts, so findet man als Ursache, daß in

---

1) Enzyklopädie d. Mathem. Wissenschaften, Band V, Wellenoptik, Gleichung (193). Dort ist nur noch der Atomform-Faktor ψ hinzugesetzt.

Fig. 2 die Grundfläche $k^2 d\Omega$ des schraffierten Raums zu k^2 proportional ist. Der Bereich hingegen, in welchem die Funktion $f(A_i)$ von Null wesentlich verschieden ist, ist bei jedem ganzzahligen Punkte gleich groß (vgl. die Einleitung). Also nimmt dieser Bereich von jenem Raum, und somit von der über alle Einfallsrichtungen nach Voraussetzung gleichmäßig verteilten Energie um so weniger in sich auf, je größer k ist. Daran erkennt man die für die Oberschwingungen erhöhte Empfindlichkeit des Kristalls gegenüber der Einfallsrichtung und ihren Zusammenhang mit dem Lorentzfaktor.

Daß für dieselbe Schwingung, also konstantes k, das spektrale Auflösungsvermögen des Kristalls mit steigender Ordnungszahl der Interferenz wächst, erkennt man an der Proportionalität der Höhe δ des in Fig. 2 schraffierten Raumteils zu $\mathfrak{H}^2$ (Gl. 11 a); es ist bekannt und aus (4) und (8) leicht abzulesen, daß $|\mathfrak{H}|$ mit der Ordnungszahl proportional wächst. Infolgedessen nimmt der Bereich der Funktion $f(A_i)$ in der Nähe des ganzzahligen Punktes h_i, falls dieser im Integrationsbezirk liegt, einen um so kleineren Teil davon ein und bekommt von der verfügbaren Energie um so weniger ab, je höher die Ordnungszahl ist. Dazu stimmt die ebenfalls oft betonte, an (13) erkennbare Eigenschaft des Lorentzfaktors, für die Interferenzen derselben Schwingung die niedrigen Ordnungszahlen zu begünstigen.

Beim Drehkristallverfahren wird ein Einzelkristall mit konstanter Geschwindigkeit um irgendeine feste Achse gedreht. Die anderen Teile der Apparatur, also Eintrittsöffnung und photographischer Film bleiben fest stehen. Da der Raum der A_i, wie die Vektoren $\mathfrak{b}_i$, fest mit dem Kristall verbunden ist, drehen sich also in diesem Raum die Vektoren $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{s}_0$ um eine Parallele zur Drehachse in entgegengesetztem Sinn. D. h. die ganze Fig. 1 rotiert um die zur Achse parallele, durch O gehende Gerade. Der doppelt schraffierte, in Wirklichkeit dreidimensionale Integrationsbereich überstreicht dabei Teile eines Kreisringes. Solange dieser nicht noch andere ganzzahlige Punkte enthält, bedingt das keine Änderung an dem Lorentzschen Intensitätsfaktor, der somit auch dann seine Bedeutung behält.

§ 2. Kristallpulver bei veränderlicher Wellenlänge.

Die Richtung $\mathfrak{s}_0$ des einfallenden Strahls setzen wir wie $\mathfrak{s}$ als völlig scharf definiert voraus. Wir variieren aber k, wie in § 1, zwischen den Grenzen k^0 und k' und drehen außerdem das Vektortripel $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ $\mathfrak{a}_3$ in alle Lagen, welche bei starrer Verbindung dieser Vektoren möglich sind. Und zwar sollen alle diese Lagen zunächst mit gleicher Häufigkeit vorkommen; d. h. das Kristallpulver soll statistisch ungeordnet sein. Der Raum der Koor-

dinaten A_i macht diese Drehungen vollständig mit, da die reziproken Vektoren $\mathfrak{b}_i$ gegenüber den $\mathfrak{a}_i$ feste Lagen haben. In ihm nimmt daher der Vektor $|\mathfrak{H}|$ alle möglichen Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein. Seine allein durch den Winkel χ bestimmte Größe bleibt hingegen konstant. Die Intensität können wir wie in § 1

(16) $$J_{\text{Pulver}} = \int f(A_i)\, dk\, d\Omega$$

setzen, mit dem Unterschied, daß diesmal $d\Omega$ einen Spielraum für $\mathfrak{H}$ darstellt und über alle Richtungen des Raums zu integrieren ist.

Auch die Umrechnung von $dk\,d\Omega$ in dA_1, dA_2, dA_3 ist diesmal anders. Nach (4) ist nämlich bei veränderlicher Richtung von $\mathfrak{H}$ die Fläche $k=$ konst. eine Kugel mit dem Nullpunkt O als Mittelpunkt und vom Halbmesser $k|\mathfrak{H}|$. Sie durchläuft der Endpunkt des Radiusvektors $\Sigma A_i \mathfrak{b}_i$ vollständig, wenn $\mathfrak{H}$ alle Richtungen annimmt. In (16) ist daher, wenn wir die Integrationen nach den A_i ausführen, über die ganze, von zwei konzentrischen Kugeln mit den Halbmessern $k^0|\mathfrak{H}|$ und $k'|\mathfrak{H}|$ begrenzte Schale zu integrieren. Ferner ist das Volumenelement hier einfach

$$dV = k^2 \mathfrak{H}^2 d\Omega \times |\mathfrak{H}|\, dk = |\mathfrak{H}| (\Sigma A_i \mathfrak{b}_i)^2 dk\, d\Omega,$$

so daß aus dem Vergleich mit (9) hervorgeht:

$$dk\, d\Omega = \frac{dA_1\, dA_2\, dA_3}{|\mathfrak{H}| (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_5)(\Sigma A_i \mathfrak{b}_i)^2}$$

und nach (3a)

(17) $$J_{\text{Pulver}} = \frac{1}{2 \sin \frac{\chi}{2} (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)} \iiint \frac{f(A_i)}{(\Sigma A_i \mathfrak{b}_i)^2}\, dA_1\, dA_2\, dA_3.$$

Bei der Integration sind folgende Möglichkeiten zu unterscheiden:

1. Die Kugelschale enthält weit im Inneren einen oder, falls die Raumgitter der $\mathfrak{a}_i$ und der $\mathfrak{b}_i$, die in ihren Symmetrieelementen notwendig übereinstimmen, die erforderlichen Symmetrieeigenschaften besitzen, mehrere ganzzahlige Punkte. Um einen davon zu berücksichtigen, der die Ordnungszahlen h_i haben möge, setzen wir wieder für den Nenner des Integranden $4\pi^2 (\Sigma h_i \mathfrak{b}_i)^2$, und integrieren über einen diesen Punkt einschließenden, sonst willkürlichen Bereich. Das ergibt einen Beitrag zu J_{Pulver} vom Wert

(18) $$\frac{F}{8\pi^2 \sin \frac{\chi}{2} (\Sigma h_i \mathfrak{b}_i)^2 (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)}.$$

Dann sind noch alle diese Beiträge zu summieren, wobei in Praxi noch zu berücksichtigen ist, daß ihnen im allgemeinen verschiedene

Struktur- und Atomfaktoren zuzuordnen sind. Nehmen wir nur einen ganzzahligen Punkt im Inneren an, so folgt aus dem Vergleich mit (13):

$$J_{\text{Pulver}} = \frac{1}{4 \sin \frac{\chi}{2}} J_{\text{Lorentz}}. \tag{19}$$

2. Die Kugelschale enthält keinen ganzzahligen Punkt, die Intensität ist Null.

3. Ein oder mehrere ganzzahlige Punkte liegen nahe den Grenzen der Schale; diesen Übergang kann man auch in diesem Fall mit der Voraussetzung unendlicher scharfer Maxima der Interferenzfunktion nicht behandeln.

Man sollte also im Interferenzring eine konstante Intensität erwarten, welche an dessen Grenzen sehr rasch auf Null abfällt. Damit aber überhaupt voneinander getrennte Ringe auftreten, muß der Spektralbereich hinreichend schmal sein. Sonst enthält die Schale zwischen den Kugeln mit den Halbmessern $k^{\circ}|\mathfrak{H}|$ und $k'|\mathfrak{H}|$ für jeden Wert von $|\mathfrak{H}| = 2 \sin \frac{\chi}{2}$ ganzzahlige Punkte, und man erhält in jeder Richtung Streustrahlung. Bestimmt die Funktion $\varphi(k)$ die spektrale Energieverteilung, so tritt in solchem Fall an Stelle von Gl. (16):

$$J_{\text{Pulver}} = \int f(A_i)\, \varphi(k)\, d\,|k|\, d\Omega$$

und infolgedessen wegen (7) an Stelle von (17):

$$J_{\text{Pulver}} = \frac{1}{2 \sin \frac{\chi}{2} (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)} \iiint \frac{f(A_i)}{(\Sigma A_i \mathfrak{b}_i)^2}\, \varphi\left(\frac{(\Sigma A_i \mathfrak{b}_i)^2}{2(\mathfrak{s}, \Sigma A_i \mathfrak{b}_i)}\right) dA_1\, dA_2\, dA_3. \tag{17a}$$

Wegen unserer Annahme über die Interferenzfunktion zerfällt das Integral in eine Summe von Ausdrücken, deren jeder die Form hat:

$$\frac{1}{8\pi^2 \sin \frac{\chi}{2} (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)(\Sigma h_i \mathfrak{b}_i)^2}\, \varphi\left(\frac{2\pi(\Sigma h_i \mathfrak{b}_i)^2}{(\mathfrak{s}, \Sigma h_i \mathfrak{b}_i)}\right) \iiint f(A_i)\, dA_1\, dA_2\, dA_3.$$

Das Integral bezieht sich auf die Umgebung des ganzzahligen Punktes h_1, h_2, h_3 und kann über einen beliebigen, diesen und nur diesen Punkt einschließenden Bereich ausgeführt werden. Das Argument von φ ist der Wert von k, welcher in diesem Maximum mit größter Intensität auftritt. Wie sich die oft schon beobachtete Verteilung der Streustrahlung eines kristallinen Körpers für ein breites kontinuierliches Spektrum, ins-

besondere die Bevorzugung kleiner Streuwinkel χ daraus erklärt, haben, H. Mark und der Verfasser an anderer Stelle näher ausgeführt[1]).

Ist das Kristallpulver nicht völlig ungeordnet, sondern statistisch geordnet im Sinne Weissenbergs[2]), so sind bei der Integration nicht alle Teile der Kugelschale mit dem gleichen Gewicht zu berücksichtigen, sondern es ist in (16) unter dem Integral noch eine Richtungsfunktion einzuführen. Das hat keine andere Folge, als daß bei der Berücksichtigung des ganzzahligen Punkts h_i der für ihn geltende Wert der Richtungsfunktion als Faktor auftritt.

Eine Berücksichtigung der verschiedenen Richtungen, aus denen die Strahlung kommt, ändert, solange der Kegel dieser Richtungen klein bleibt, kaum etwas an den angegebenen Intensitäten. Sie erfordert zwar eine Integration nach χ, und mit χ und dem davon abhängenden Wert von $|\mathfrak{H}|$ (vgl. (3a)) verändert sich auch die Lage der Kugelschale, über welche in (17) zu integrieren war. Solange aber für alle vorkommenden Werte von χ dieselben ganzzahligen Punkte in jener Schale liegen, ist der Wert F in (18) unabhängig von χ. Und $\sin\frac{\chi}{2}$ verändert sich so wenig, daß man dafür einen mittleren Wert einsetzen darf. Auf diese Weise tritt einfach die Größe des Raumwinkels der Einfallsrichtungen als Faktor hinzu.

§ 3. Debye-Scherrer-Ringe, Kristallpulver, monochromatisches Licht, Einfallskegel von endlicher Öffnung.

Den Winkel zwischen $\mathfrak{s}_0$ und $\mathfrak{s}$ haben wir mit χ bezeichnet. Ordnen wir ihm den Winkel ψ zwischen der Ebene von $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{s}_0$ und irgendeiner festen, durch $\mathfrak{s}$ gehenden Ebene als Azimuth zu, so hat der Elementarbereich für die Richtung $\mathfrak{s}_0$ den Wert

$$(20) \qquad \sin\chi\, d\chi\, d\psi = 4\cdot\sin\frac{\chi}{2}\, d\left(\sin\frac{\chi}{2}\right) d\psi = |\mathfrak{H}|\cdot d|\mathfrak{H}|\, d\psi\,.$$

Infolge der Variation von $\mathfrak{s}_0$ verändert sich also der Betrag von $\mathfrak{H}$. Die Richtung von $\mathfrak{H}$ aber variiert im Raum der A_i wie in § 2 infolge der verschiedenen Lagen des Raumgitters in den Kristallteilchen. Bezeichnet wie dort $d\Omega$ den elementaren Raumwinkel für die Richtung von $\mathfrak{H}$, so ist für die Intensität jetzt zu setzen:

$$(21) \qquad J_{\text{Debye}} = \int d\psi \int f(A_i)\, |\mathfrak{H}|\, d|\mathfrak{H}|\, d\Omega.$$

Die Integration nach ψ verschieben wir. Bei festem ψ durchläuft $|\mathfrak{H}| = 2\sin\frac{\chi}{2}$ den Bereich zwischen zwei Werten $H^0(\psi)$ und $H'(\psi)$. Da

[1]) M. v. Laue und H. Mark, Berliner Sitzungsberichte 1926, S. 58.

[2]) K. Weissenberg, Ann. d. Phys. **69**, 409, 1922.

nach (4) $|\mathfrak{H}| = \text{const.}$ die Gleichung einer Kugel um den Nullpunkt O ist, und da die Richtung von $\mathfrak{H}$ alle möglichen Lagen gegen das Raumgitter also auch im Raum der A_i annimmt — bei völliger Unordnung alle mit der gleichen Wahrscheinlichkeit — so ist der Integrationsbereich die ganze Schale zwischen den konzentrischen Kugeln $|\mathfrak{H}| = H^0$ und $|\mathfrak{H}| = H'$. Das Raumelement dV bestimmt sich jetzt aus der Gleichung

$$dV = k^2 \mathfrak{H}^2 d\Omega \cdot k d|\mathfrak{H}| = k^3 \mathfrak{H}^2 d|\mathfrak{H}| d\Omega.$$

Nach (9) ist somit:

$$|\mathfrak{H}| d|\mathfrak{H}| d\Omega = \frac{dA_1 dA_2 dA_3}{k^3 |\mathfrak{H}| (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)} = \frac{dA_1 dA_2 dA_3}{k^2 |\Sigma A_i \mathfrak{b}_i| (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)}$$

und die Intensität wird:

$$(22) \qquad J_{\text{Debye}} = \frac{1}{k^2 (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)} \int d\psi \iiint\limits_{|\Sigma A_i \mathfrak{b}_i| = k H_0(\psi)}^{|\Sigma A_i \mathfrak{b}_i| = k H'(\psi)} f(A_i) \frac{dA_1 dA_2 dA_3}{|\Sigma A_i \mathfrak{b}_i|}.$$

Unter unserer Annahme über die Interferenzfunktion ergeben sich besonders einfache Verhältnisse, wenn für alle merklich in Betracht kommenden Werte von ψ die Kugelschale n ganzzahlige Punkte einschließt. Hat einer davon die Ordnungszahlen h_i, so ergibt nämlich die Integration nach den A_i über seine Umgebung zufolge (12a) und (9a):

$$\frac{1}{2\pi} \frac{F}{|\Sigma h_i \mathfrak{b}_i|} = \frac{F}{2k \sin \frac{\chi_h}{2}}.$$

Bei der nun noch erforderlichen Summation über die n ganzzahligen Punkte müßte man genau genommen jedem einen besonderen Wert χ_h zuschreiben. In Praxi sind die Öffnungen der Eintrittskegel immer so klein, daß man ohne merklichen Fehler ihnen allen einen gemeinsamen Wert χ_m zuordnen darf, der den Winkel zwischen der Beobachtungsrichtung $\mathfrak{s}$ und dem mittelsten Eintrittsstrahl mißt.

Man findet also:

$$(23) \qquad J_{\text{Debye}} = \frac{n F \Delta \psi}{2 k^3 \sin \frac{\chi_m}{2}}.$$

Die Differenz $\Delta \psi = \int d\psi$ der beiden äußersten unter den vorkommenden ψ-Werten ist aber nicht nur von der Eintrittsblende abhängig, sondern auch noch von dem Winkel χ_m. Und zwar ist

$$\Delta \psi = \frac{\Delta \psi_0}{\sin \chi_m},$$

falls sich $\Delta \psi_0$ auf den Fall $\chi_m = \frac{\pi}{2}$ bezieht. Macht man davon Gebrauch, so findet man schließlich:

$$J_{\text{Debye}} = \frac{nF\varDelta\psi_0}{4k^3(\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3)\sin^2\frac{1}{2}\chi_m\cos\frac{1}{2}\chi_m} = \frac{n\varDelta\psi_0}{2k\cos\frac{1}{2}\chi_m} J_{\text{Lorentz}} \tag{24}$$

(vergl. (13)). Da konstante Faktoren ohne Bedeutung sind, unterscheidet sich die Intensität für den Debye-Scherrer-Fall von der für den Lorentz-Fall wesentlich nur um den Faktor $\frac{1}{\cos\frac{1}{2}\chi_m}$, ein Ergebnis, welches Debye und Scherrer schon ohne Ableitung mitgeteilt haben[1]).

Enthält jene Kugelschale für keinen Wert von ψ einen ganzzahligen Punkt, so ist die Intensität natürlich Null. Der Übergang zwischen dem Innenbereich des Interferenzringes, in welchem nach (24) die Intensität konstant ist, und den Stellen verschwindender Intensität ist aber hier nicht so schroff, wie in § 1 und § 2. Er vollzieht sich trotz der Schärfe der Maxima der Interferenzfunktion allmählich, dadurch nämlich, daß jene Kugelschale für einen Teil der ψ-Werte noch ganzzahlige Punkte enthält, für den anderen Teil aber nicht.

Auf statistisch geordnete Kristallit-Anhäufungen läßt sich Gang und Ergebnis dieser Betrachtungen ohne Schwierigkeiten übertragen. Man hat nur die Teile der Kugelschale mit verschiedenen statistischen Gewichten zu versehen, oder anders ausgedrückt, in (21) dem Integranden noch einen von der Richtung von $\mathfrak{H}$ abhängigen Faktor hinzuzufügen.

Teil II.

Pulver aus sehr kleinen Kristallteilchen; die Maxima der Interferenzfunktion haben merkliche Breite.

§ 4. Die Breite der Interferenzringe in Abhängigkeit von der Form der Kristallite.

Das Problem, die Breite der Interferenzringe in Beziehung zur Teilchenform zu setzen, leidet an einer gewissen Unbestimmtheit. Die Kristallteilchen werden ja höchstens in der Größenordnung ihrer Abmessungen und einer allgemeinen Ähnlichkeit in der Begrenzung übereinstimmen; sie könnten z. B. alle flache Platten senkrecht zu einer bestimmten kristallographischen Richtung sein. Mehr ist nie zu erwarten. Die Interferenzfunktion $f(A_i)$ hängt aber durchaus von der Begrenzung des Raumgitters ab, wie man an dem einzigen bisher behandelten Beispiel

1) P. Debye und P. Scherrer, Physikalische Zeitschr. **19**, 474 (1918); daß in (23) und (24) alle in Betracht kommenden ganzzahligen Punkte, oder anders ausgedrückt, alle in denselben Ring spiegelnden Netzebenen den gleichen Beitrag zur Intensität liefern, liegt nur an dem Fortlassen des Strukturfaktors und anderer Intensitätfaktoren. In Wirklichkeit tritt eine Summe aus solchen Faktoren an die Stelle des Faktors n.

der parallelepipedischen Begrenzung sieht, dem die Funktion (14) entspricht. Anderseits sind die Intensitätsmessungen an Röntgenstrahlen bisher nicht so genau, daß es notwendig wäre, große mathematische Genauigkeit anzustreben. Deshalb werden wir uns die Interferenzfunktion bis zu einem gewissen Grade willkürlich wählen dürfen. Verstehen wir unter $\varphi(x)$ eine Funktion der Veränderlichen x, welche bei $x = 0$ ein ausgeprägtes Maximum besitzt und dann sehr bald zu sehr kleinen Werten absinkt, so werden wir für die Umgebung des ganzzahligen Punktes h_i

(25) $$f(A_i) = \varphi(\Sigma m_i^2 (A_i - 2h_i\pi)^2)$$

setzen können. Denn diese Funktion hat nur in der Nähe des genannten Punktes erhebliche Werte. Die dimensionslose Zahl m_i aber muß zur mittleren Zahl der in der Richtung des Vektors $\mathfrak{a}_i$ aufeinanderfolgenden Atome proportional sein. Denn je größer m_1, um so rascher fällt $f(A_i)$ von seinem Maximum auf (praktisch) Null herab, wenn wir uns bei konstantem A_2 und A_3 durch Veränderung von A_1 von jenem Punkt entfernen. Durch geeignete Wahl eines in $\varphi(x)$ auftretenden Parameters ω können und wollen wir erreichen, daß m_i jener Zahl, soweit erforderlich, gleich wird.

Beispiele für solche Funktionen wären etwa:

(26) $$\left\{ \begin{aligned} f(A_i) &= 4\pi^3 \omega^3 (m_1 m_2 m_3)^2 e^{-\omega^2 \Sigma m_i^2 (A_i - 2h_i\pi)^2} \\ &\text{d. h. } \varphi(x) = \text{const.}\, e^{-\omega^2 x} \end{aligned} \right.$$

und

(27) $$\left\{ f(A_i) = \frac{(16\pi\omega m_1 m_2 m_3)^2}{(\Sigma m_i^2 (A_i - 2h_i\pi)^2 + \omega^{-2})^2} \text{ d. h. } \varphi(x) = \frac{\text{const}}{(\omega^2 x + 1)^2} \right.$$

Die erstere stimmt mit

$$\frac{\sin^2 M_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1} \cdot \frac{\sin^2 M_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2} \cdot \frac{\sin^2 M_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3}$$

in der Höhe des Maximums und in ihrem Integralwert über die Umgebung des Maximums überein, wenn man

$$m_i = \frac{M_i}{\omega\sqrt{\pi}}$$

wählt; bei der zweiten lauten die Bedingungen dafür, wie man leicht nachrechnet:

$$m_i = \frac{M_i}{\omega\sqrt[3]{2\pi}}.$$

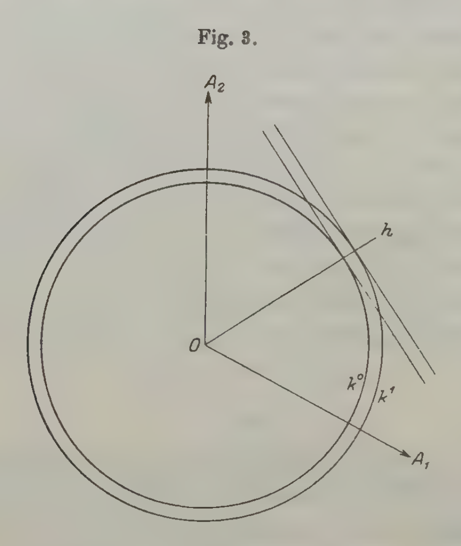
Eine weitergehende Übereinstimmung aber wird man hier nicht zu fordern brauchen. Da $\sqrt{\pi} = 1{,}77$ und $\sqrt[3]{2\pi} = 1{,}85$ ist, wird man im Folgenden

(27a) $$\omega = 1 : 1{,}8 = 0{,}55$$

wählen dürfen, gleichgültig, ob man den Ansatz (26) oder (27) benutzt. Auf jeden Fall drückt der Ansatz (25) die Bevorzugung eines bestimmten Tripels von Translationen $\mathfrak{a}_i$ aus, deren Berechtigung in einem allgemeinen gleichen Habitus aller Kriställchen begründet sein muß. Der Übergang zu anderen primitiven Tripeln des Raumgitters und die entsprechende Transformation der A_i führte zu einer allgemeineren quadratischen Form als Argument von φ, als in (25) angenommen ist, und ist daher im Folgenden ausgeschlossen.

Wir wollen, wie in § 2, die Einfallsrichtung als scharf definiert voraussetzen, dagegen dem Spektrum die endliche Breite von k^0 bis k' geben;

Fig. 3.



später können wir die Differenz $k' - k^0$ so klein wählen, wie wir wollen. Den Einfluß der Eintrittsblende erörtern wir in § 5. Nach (17) ist dann die Intensität bis auf einen konstanten, nicht interessierenden Faktor

$$J = \frac{1}{\sin\frac{\chi}{2}} \iiint \frac{\varphi(\Sigma m_i^2 (A_i - 2h_i\pi)^2)}{(\Sigma A_i \mathfrak{b}_i)^2}\, dA_1\, dA_2\, dA_3 \tag{28}$$

und der Integrationsbereich ist die Schale zwischen den Kugeln:

$$(\sum A_i \mathfrak{b}_i)^2 = \begin{matrix} 4k^{0\,2}\sin^2\frac{\chi}{2} \\ 4k'^{\,2}\sin^2\frac{\chi}{2} \end{matrix}$$

Figur 3 stellt unter Fortlassung der dritten Dimension den Raum der A_i mit den Koordinatenachsen und diesen Kugeln dar. H sei ein ganz-

zahliger Punkt in ihrer Nähe mit den Indices h_i. Wir setzen voraus, daß ihnen kein anderer ganzzahliger Punkt nahe liegt.

Eine strenge Ausführung der Integration wäre nicht einfach und ist wegen der unvermeidlichen Willkür des Ansatzes (25) auch nicht notwendig. Deshalb ersetzen wir auch hier den Nenner $(\Sigma A_i \mathfrak{b}_i)^2$ nach (8) durch $4\pi^2(\Sigma h_i \mathfrak{b}_i)^2$ und den Integrationsbereich durch den Zwischenraum der Tangentialebenen an den Kugeln, welche auf der Geraden OH senkrecht stehen. Beides rechtfertigt sich dadurch, daß die Interferenzfunktion nur in der Nähe von H von Null verschieden ist.

Die Ebene, welche die Kugel

$$(\sum A_i \mathfrak{b}_i)^2 = 4k^2 \sin^2 \frac{\chi}{2}$$

im Punkte A_i^* berührt, hat die Gleichung:

$$(\sum A_i \mathfrak{b}_i, \Sigma A_\varkappa^* \mathfrak{b}_\varkappa) = 4k^2 \sin^2 \frac{\chi}{2}.$$

Liegt der Berührungspunkt auf OH, so ist aber nach (4)

$$\sum A_\varkappa^* \mathfrak{b}_\varkappa = k \mathfrak{H}_h$$

wo $\mathfrak{H}_h$ den in die Richtung OH fallenden Vektor von dem (für diese Betrachtung unveränderlichen) Betrage $|\mathfrak{H}| = 2 \sin \frac{\chi}{2}$ bedeutet. Er unterscheidet sich also von dem Einheitsvektor in der Richtung OH

(28a) $$\mathfrak{G} = \frac{\Sigma h_i \mathfrak{b}_i}{|\Sigma h_i \mathfrak{b}_i|}$$

nur um diesen Betrag als Faktor. Die Tangentialebenen, deren Zwischenraum Integrationsbereich sein soll, haben somit die Gleichungen:

$$(\sum A_i \mathfrak{b}_i, \mathfrak{G}) = 2k \sin \frac{\chi}{2} \qquad k = \frac{k^0}{k'}.$$

oder

(29) $$\sum A_i (\mathfrak{b}_i \mathfrak{G}) = 2k \sin \frac{\chi}{2} \qquad k = \frac{k^0}{k'}.$$

Nun führen wir als Veränderliche ein

$$u_i = m_i (A_i - 2 h_i \pi) \qquad i = 1, 2, 3.$$

Dann geht das Argument von φ in (28) über in Σu_i^2, und die Gleichungen der Tangentialebenen (29) erhalten nach (28a) die Gestalt:

$$\sum u_i \cdot \frac{(\mathfrak{b}_i \mathfrak{G})}{m_i} = 2k \sin \frac{\chi}{2} - 2\pi |\Sigma h_i \mathfrak{b}_i|.$$

Durch eine weitere, orthogonale Substitution führen wir 3 Veränderliche v_i statt u_i ein, und zwar soll

$$v_1 = \frac{1}{\varepsilon} \sum u_i \frac{(\mathfrak{b}_i \mathfrak{G})}{m_i}$$

sein, wobei ε der Orthogonalitätsbedingungen wegen den Wert

(30) $$\varepsilon = \sqrt{\sum \frac{(\mathfrak{b}_i \mathfrak{G})^2}{m_i^2}}$$

haben muß. Dann folgt aus (28):

$$J = \frac{1}{4\pi^2 \sin\frac{\chi}{2} (\Sigma h_i \mathfrak{b}_i)^2} \int\limits_{\frac{2}{\varepsilon}\left(k^0 \sin\frac{\chi}{2} - \pi |\Sigma h_i \mathfrak{b}_i|\right)}^{\frac{2}{\varepsilon}\left(k' \sin\frac{\chi}{2} - \pi |\Sigma h_i \mathfrak{b}_i|\right)} dv_1 \iint\limits_{-\infty}^{+\infty} \varphi\,(v_1^2 + v_2^2 + v_3^2)\, dv_2\, dv_3 .$$

Die Substitution

$$v_2 = \sqrt{x - v_1^2} \cos\psi, \quad v_3 = \sqrt{x - v_1^2} \sin\psi$$

verwandelt aber $\iint\limits_{-\infty}^{+\infty} \varphi\,(\ldots)\, dv_2\, dv_3$ in $\pi \int\limits_{v^2_1}^{\infty} \varphi(x)\, dx$. Schließlich können wir auch noch dem $\sin\frac{\chi}{2}$ vor dem Integralzeichen einen für ein und denselben Interferenzring konstanten Wert geben, da der Winkelbereich eines Interferenzringes immer klein bleibt. Dann ist die Energieverteilung in einem Ring als Funktion des Ablenkungswinkels χ gegeben durch die Gleichung:

(31) $$J(\chi) = \text{const.} \int\limits_{\frac{2}{\varepsilon}\left(k^0 \sin\frac{\chi}{2} - \pi |\Sigma h_i \mathfrak{b}_i|\right)}^{\frac{2}{\varepsilon}\left(k' \sin\frac{\chi}{2} - \pi |\Sigma h_i \mathfrak{b}_i|\right)} dv \int\limits_{v^2}^{\infty} \varphi(x)\, dx.$$

Läßt man dann $k' - k^0$ unendlich klein werden, um zu monochromatischer Strahlung überzugehen, und setzt man $\frac{\varepsilon}{2k} = \eta$, so wird in Hinblick auf (9a)

(32) $$J(\chi) = \text{const.} \int\limits_{\frac{1}{\eta^2}\left(\sin\frac{\chi}{2} - \sin\frac{\chi_h}{2}\right)^2}^{\infty} \varphi(x)\, dx.$$

Nach den Ansätzen (26) oder (27) für $\varphi(x)$ würde daraus:

(33) $$J(\chi) = \text{const}\; e^{\frac{-\omega^2\left(\sin\frac{\chi}{2} - \sin\frac{\chi_h}{2}\right)^2}{\eta^2}}$$

bzw.

(34) $$J(\chi) = \frac{\text{const.}}{\left(\sin\frac{\chi}{2} - \sin\frac{\chi_h}{2}\right)^2 + \left(\frac{\eta}{\omega}\right)^2}.$$

An jeder dieser drei Gleichungen kann man erkennen, daß die Maximal-Intensität an der Stelle χ_h liegt; das ist selbstverständlich. Die Intensität fällt aber um so rascher von dem Maximum ab, je kleiner η ist. Die reine Zahl

$$\eta(h_1, h_2, h_3) = \frac{1}{2k} \sqrt{\sum \left(\frac{\mathfrak{b}_i \mathfrak{G}}{m_i}\right)^2}, \quad \left(\mathfrak{G} = \frac{\Sigma h_i \mathfrak{b}_i}{|\Sigma h_i \mathfrak{b}_i|}\right) \tag{35}$$

ist somit das Maß für die relative Breite verschiedener Debye-Scherrer-Ringe in der Skala der $\sin\frac{\chi}{2}$, soweit diese nur von der Größe und Gestalt der Kristallteilchen bestimmt ist[1]). Da $|\mathfrak{G}| = 1$, ist $(\mathfrak{b}_i \mathfrak{G})$ die Komponente des Vektors in der Richtung OH. Sind die $\mathfrak{a}_i$ senkrecht aufeinander (rhombisches Gitter), so vereinfacht sich (35) zu

$$\eta = \frac{1}{2k} \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{h_i}{m_i a_i^2}\right)^2}{\sum \left(\frac{h_i}{\mathfrak{a}_i}\right)^2}};$$

sind sie noch dazu einander gleich (kubisches Gitter), zu

$$\eta = \frac{1}{2ka} \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{h_i}{m_i}\right)^2}{\Sigma h_i^2}} \tag{35a}$$

die a_i sind dabei die Beträge der Translationen.

Bei einem beliebigen Gitter ergibt sich eine große Vereinfachung für den Interferenzring, der durch Spiegelung an einer zu einer Translation $\mathfrak{a}_i$, etwa zu $\mathfrak{a}_1$, in Strenge oder doch angenähert senkrechten Netzebene entsteht. Für ihn hat nämlich der auf der Spiegelungsebene senkrechte Vektor $\mathfrak{G}$ die Richtung von $\mathfrak{a}_1$ d. h. es ist

$$\mathfrak{G} = \frac{\mathfrak{a}_1}{a_i},$$

und infolgedessen nach (1)

$$(\mathfrak{b}_1 \mathfrak{G}) = \frac{1}{a_1}, \ (\mathfrak{b}_2 \mathfrak{G}) = (\mathfrak{b}_3 \mathfrak{G}) = 0,$$

also:

$$\eta = \frac{1}{2k m_1 a_1} = \frac{\lambda}{4\pi m_1 a_1}. \tag{36}$$

Dann ist η zur durchschnittlichen Gesamtausdehnung $m_1 a_1$ der Kriställchen in der Richtung senkrecht zur spiegelnden Ebene umgekehrt proportional. Trotzdem sich zu jeder Netzebene eine Translation finden läßt, die auf

1) Über ein absolutes Maß der Breite in der Skala der Winkel χ, vgl. § 7.

ihr annähernd senkrecht steht, kann man diese Aussage nicht für jede Netzebene machen. Denn, wie schon oben betont, ist das Tripel $\mathfrak{a}_i$ hier nicht willkürlich wählbar, sondern durch die Form der Kriställchen festgelegt. Sie kann also nur für Netzebenen gelten, die zu einer in der Form ausprägenden Richtung senkrecht stehen. Nur bei regulären Gittern, und wenn außerdem die Teilchen Würfelform haben, gilt Gl. (36) für alle Interferenzstreifen. Denn dann sind in (35a) $m_1 = m_2 = m_3$.

Es muß also möglich sein, aus Beobachtungen an der Breite der Ringe Schlüsse auf die Form der Teilchen zu ziehen; doch kann dies nur dann gelingen, wenn man sicher ist, daß das Raumgitter in allen Teilchen genau übereinstimmt. Denn auch Schwankungen in den Größen und Richtungen der Grundvektoren $\mathfrak{a}_i$ müssen die Streifenbreite vergrößern. Und es scheint uns ganz ausgeschlossen, zwischen diesen beiden Ursachen durch Interferenzbeobachtungen allein zu entscheiden. Denn bei jeder Gitterinterferenz wird die Gitterkonstante an der Wellenlänge als Maßstab gemessen. Die Messung wird naturgemäß ungenau, sowohl wenn sich die Gitterelemente nicht oft genug wiederholen, als auch wenn gleichzeitig viele Gitter mit etwas verschiedenen Konstanten gemessen werden.

§ 5. Der Einfluß der endlichen Öffnung des einfallenden Strahlenbündels.

Nach (32) ist bei monochromatischen Licht und unendlich kleiner Öffnung des Einfallskegels in einer passenden Einheit

$$J = \int_{\left(\frac{\delta}{\eta}\right)^2}^{\infty} \varphi(x)\,dx,$$

wenn zur Abkürzung

$$\delta = \sin\frac{\chi}{2} - \sin\frac{\chi_h}{2}$$

gesetzt wird. Infolge der verschiedenen Richtungen von $\mathfrak{s}_0$ wird bei derselben Richtung $\mathfrak{s}$ nun aber der Winkel χ zwischen $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{s}_0$ noch ein wenig um einen mittleren Betrag χ_m schwanken. Ist δ_m der χ_m zugehörige Wert von δ, so liefert die Entwicklung von J nach steigenden Potenzen von $\delta - \delta_m$:

$$J(\delta) = J(\delta_m) - 2\frac{\delta - \delta_m}{\eta}\frac{\delta_m}{\eta}\varphi\left(\left(\frac{\delta_m}{\eta}\right)^2\right) - \left(\frac{\delta - \delta_m}{\eta}\right)^2\left(\varphi\left(\left(\frac{\delta_m}{\eta}\right)^2\right) + 2\left(\frac{\delta_m}{\eta}\right)^2\varphi'\left(\left(\frac{\delta_m}{\eta}\right)^2\right)\right) + \cdots$$

Nun wählen wir eine mittlere Richtung von $\mathfrak{s}_0$ zum Ausgangspunkt eines Koordinatensystems τ, ψ, in welchem der Winkel τ den Polabstand ψ das Asimuth bedeutet. Die Wahl der Ebene $\psi = 0$ ist ganz beliebig. In diesem System habe $\mathfrak{s}$ die Koordinaten χ_m, ψ_m.

Für den Winkel χ zwischen $\mathfrak{s}$ und der durch χ, ψ bestimmten Richtung von $\mathfrak{s}_0$ gilt dann nach dem Kosinussatz der sphärischen Trigonometrie:

$$\cos\chi = \cos\chi_m \cos\tau + \sin\chi_m \sin\tau \cos(\psi - \psi_m).$$

Im Einfallskegel wird zwar ψ alle Werte von 0 bis 2π durchlaufen, τ aber immer klein bleiben. Deshalb entwickeln wir $\cos\chi$ nach steigenden Potenzen von τ. Bis auf Größen dritter Ordnung ist

$$\cos\chi = \cos\chi_m + \tau \sin\chi_m \cos(\psi - \psi_m) - \frac{\tau^2}{2}\cos\chi_m$$

und daraus schließen wir:

$$\delta - \delta_m = \sin\frac{\chi}{2} - \sin\frac{\chi_m}{2} = -\frac{\tau}{2}\cos\frac{\chi_m}{2}\cos(\psi - \psi_m)$$
$$+ \frac{\tau^2}{8\sin\frac{\chi_m}{2}}\left(\cos\chi_m - \cos^2\frac{\chi_m}{2}\cos^2(\psi - \psi_m)\right).$$

Da man in der Richtung der einfallenden Strahlen nicht beobachtet, ist $\sin\frac{\chi_m}{2}$ stets von Null verschieden, die Entwicklung also brauchbar.

Unter Einsetzung dieses Wertes haben wir zu bilden

$$\iint J(\delta)\sin\tau\, d\tau\, d\psi.$$

Dies gibt die resultierende Intensität. Das in τ lineare Glied führt dabei auf das Integral

$$\iint \tau \sin\tau \cos(\psi - \psi_m)\, d\tau\, d\psi,$$

welches für alle Öffnungskegel, welche ein Symmetriezentrum besitzen (z. B. Kreiskegel, elliptische Kegel), verschwindet, sofern man χ_m von diesem aus rechnet. (Man überzeugt sich leicht, daß allgemeiner noch aller Glieder mit ungeraden Potenzen von τ auf Integrale

$$\iint \tau^n \sin\tau \cos^n(\psi - \psi_m)\, d\tau\, d\psi \qquad (n \text{ ungerade})$$

führen, welche unter derselben Voraussetzung ebenfalls Null sind.) Das Glied, auf welches die Summanden mit τ^2 führen, berechnen wir nur für den von der Fläche $\tau = T$ begrenzten Kreiskegel. Für ihn ist

$$\iint \tau^2 \sin\tau\, d\tau\, d\psi = 2\pi\int_0^T \tau^3 d\tau = \frac{\pi}{2}T^4$$

$$\iint \tau^2 \sin\tau \cos^2(\psi - \psi_m)\, d\tau\, d\psi = \pi\int_0^T \tau^3 d\tau = \frac{\pi}{4}T^4.$$

Diese Summanden ergeben also

$$\frac{\pi}{8}\frac{T^4}{\eta^2}\left\{\varphi\frac{\delta_m}{\sin\frac{\chi_m}{2}}\left(\cos\chi_m - \tfrac{1}{2}\cos^2\frac{\chi_m}{2}\right) + \cos^2\frac{\chi_m}{2}\left(\tfrac{1}{2}\varphi + \left(\frac{\delta_m}{\eta}\right)^2\varphi'\right)\right\}.$$

Als Argument von φ und φ' ist dabei $\left(\frac{\delta_m}{\eta}\right)^2$ zu setzen. Das von τ freie Glied hingegen liefert für den Kreiskegel:

$$J(\delta_m)\iint \sin\tau\, d\tau\, d\psi = 2\pi J(\delta_m)(1-\cos T) = 2\pi\left(\frac{T^2}{2}-\frac{T^4}{4!}\cdots\right)\int_{\left(\frac{\delta_m}{\eta}\right)^2}^{\infty}\varphi(x)\,dx.$$

Kann man den vorletzten Ausdruck gegen den letzten vernächlässigen, so ändert die Ausdehnung des Eintrittskegels nichts an der Energieverteilung im Interferenzring.

Um die Bedingung dafür aufzustellen, gehen wir von der unter (26) getroffenen Wahl für φ aus. Danach ist $\int_x^\infty \varphi\, dx = \frac{\varphi}{\omega^2} = -\frac{\varphi'}{\omega^4}$. (Für andere in Betracht kommende Funktionen wird dies wenigstens in der Größenordnung gelten.) Dann lautet die Bedingung:

$$\frac{\omega^2}{8}\frac{T^2}{\eta}\left\{\frac{\delta_m}{\sin\frac{\chi_m}{2}}\left(\cos\chi_m-\tfrac{1}{4}\cos^2\frac{\chi_m}{2}\right)+\cos^2\frac{\chi_m}{2}\left(\tfrac{1}{2}-\omega^2\left(\frac{\delta_m}{\eta}\right)^2\right)\right\}<1.$$

Da δ_m stets erheblich kleiner als $\sin\frac{\chi_m}{2}$ ist, ist der Summand in der Klammer stets klein und vom zweiten braucht auch nur der Anteil mit $\left(\frac{\delta_m}{\eta}\right)^2$ in Betracht gezogen zu werden. Er lautet isoliert:

$$\frac{\omega^4}{8}\left(\frac{\delta_m}{\eta}\right)^2\cos^2\frac{\chi_m}{2}\left(\frac{T}{\eta}\right)^2.$$

Nun ist für $\omega^2\left(\frac{\delta}{\eta}\right)^2=5$ die Intensität nach (33) auf etwa 7% des Maximalwertes gesunken. Wesentlich weiter hinaus wird man den Interferenzring kaum beobachten können. Die Forderung

$$\tfrac{5}{8}\,\omega^2\cos^2\frac{\chi_m}{2}\left(\frac{T}{\eta}\right)^2<1$$

dürfte also vollständig ausreichen, um eine Veränderung der Intensitätsverteilung durch den Öffnungswinkel T des Einfallskegels außer Betracht lassen zu können.

Wir setzen im folgenden diese Bedingung als erfüllt voraus.

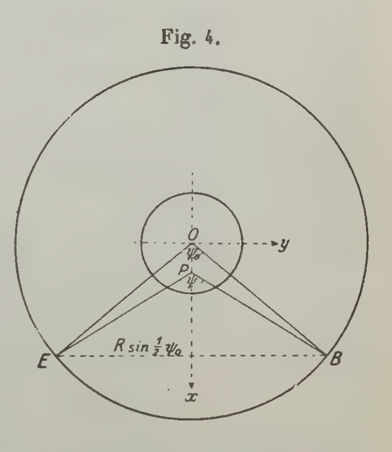
Der in § 3 besprochene Grenzfall $\eta = 0$ fällt natürlich ganz aus dem Bereich dieser Betrachtungen heraus.

§ 6. Der Einfluß der Stäbchendicke bei kreisförmigem Querschnitt.

Das Kristallpulver befindet sich beim Debye-Scherrer-Verfahren in den meisten Fällen innerhalb eines Stäbchens von kreisförmigem Querschnitt. Welchen Einfluß seine Dicke auf Lage der Intensitätsmaxima

und die Breite der Interferenzringe hat, läßt sich genau nur unter Berücksichtigung der Absorption sagen. Ist diese so stark, daß Strahlen, die irgendwelche merklichen Strecken im Stäbchen zurückgelegt haben, nicht zur Wirkung kommen, und sind die Maxima der Interferenzfunktion absolut scharf, so ergibt sich lediglich eine Verlagerung des Maxima, welche Debye und alle anderen Experimentatoren auf diesem Gebiet stets berücksichtigt haben. Im Gegensatz dazu ergibt sich lediglich eine Verbreiterung der Ringe, wenn wir von der Absorption ganz absehen. Da es sich hier um die Breite handelt, und da die Behandlung des allgemeinen Problems bisher unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten bietet[1]), behandeln wir hier nur den letztgenannten Grenzfall. Wir werden dabei den Einfluß der Stäbchendicke keinesfalls zu klein berechnen, vielmehr wird er infolge der Absorption in Wirklicheit geringer sein.

Fig. 4.



Wir beschränken unsere Rechnung ferner auf solche Punkte des photographischen Films, welche in der durch die (punktförmig gedachte) Eintrittsöffnung E für die Strahlen zur Stäbchenachse senkrecht gelegten Ebene liegen; man mißt ohnehin wohl immer in ihr. Die gemeinsame Achse des Stäbchens und des Films durchstößt sie (Fig. 4) in O; r ist der Halbmesser des Stäbchens, R der des Films, B der Punkt auf dem Film, in welchem wir die Intensität berechnen. P sei ein Punkt dieser Ebene im Inneren des Stäbchens auf der Winkelhalbierende des Winkels $EOB = \psi_0$; er habe den Abstand x von O. Teile des Stäbchens, die weit außerhalb jener Ebene liegen, werden nicht beleuchtet, und brauchen daher hier nicht in Rechnung gezogen zu werden.

Der Ort aller Punkte Q, für welche der Winkel EQB dem Winkel $EPB = \psi$ gleich ist, ist in der Zeichenebene der Kreis durch E, P und B, im Raum die Wulstfläche, welche durch Drehung dieses Kreises um EB entsteht. Ist $r \ll R$, so können wir diese Fläche, soweit sie innerhalb des beleuchteten Teils des Stäbchens liegt, durch ihre Tangential-

1) Wählt man den Querschnitt des Stäbchens quadratisch, und läßt man die einfallende Strahlung senkrecht auf eine der Flächen fallen, so führt die Berücksichtigung der Absportion auf eine Summe von (allerdings ziemlich vielen) Fehlerintegralen, sofern man Ansatz (26) für die Interferenzfunktion benutzt.

ebene in P ersetzen; dann wird ψ nur von der x-Koordinate des Punktes Q abhängen. Aus dem Dreieck EPB ersieht man, daß

$$\operatorname{tg} \tfrac{1}{2}\psi = \frac{R \sin \frac{1}{2}\psi_0}{R \cos \frac{1}{2}\psi_0 - x} = \operatorname{tg} \tfrac{1}{2}\psi_0 \left(1 + \frac{x}{R \cos \frac{1}{2}\psi_0} + \cdots \right).$$

Somit berechnet sich $\Delta\psi = \psi - \psi_0$ mit hinreichender Nährung aus der Gleichung:

$$\operatorname{tg} \tfrac{1}{2}\psi - \operatorname{tg} \tfrac{1}{2}\psi_0 = \frac{\frac{1}{2}\Delta\psi}{\cos^2 \frac{1}{2}\psi_0} = \frac{x \sin \frac{1}{2}\psi_0}{R \cos^2 \frac{1}{2}\psi_0}.$$

Innerhalb derselben Näherung ist

$$\cos \tfrac{1}{2}\psi_0 - \cos \tfrac{1}{2}\psi = \tfrac{1}{2} \sin \tfrac{1}{2}\psi_0 \Delta\psi = \frac{x}{R} \sin^2 \tfrac{1}{2}\psi_0 .$$

Nun ist aber $\overrightarrow{EP}$ die Richtung des einfallenden Strahls $\mathfrak{s}_0$, $\overrightarrow{PB}$ die des austretenden Strahls σ; somit ist $\pi - \psi$ gleich dem Winkel χ zwischen $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{s}_0$. Also gilt:

(37) $$\sin \tfrac{1}{2}\chi - \sin \tfrac{1}{2}\chi_0 = -\frac{x}{R} \cos^2 \tfrac{1}{2}\chi_0;$$

oder, indem wir in der Zeichenebene die auf O bezogenen Polarkoordinaten ϱ und ϑ einführen:

(37a) $$\sin \tfrac{1}{2}\chi = \sin \tfrac{1}{2}\chi_0 - \frac{\varrho}{R} \cos^2 \tfrac{1}{2}\chi_0 \cos \vartheta.$$

χ_0 ist dabei der Winkel zwischen den Richtungen $\overrightarrow{EO}$ und $\overrightarrow{OB}$; durch ihn kennzeichnen wir im Folgenden den Punkt B, für den wir die Intensität ermitteln.

Wir wollen die erforderliche Rechnung durch geeignete Wahl der in § 4 unbestimmt gelassenen Interferenzfunktion möglichst einfach gestalten und treffen dazu die Wahl, die in (27) und (34) ihren Ausdruck fand. Indem wir in (34) den Wert (37a) einsetzen, erhalten wir für die aus der Mitwirkung aller Kriställchen im Stäbchen resultierende Intensität in einer passenden Einheit:

(38) $$J(\chi_0) = \int_0^r \int_0^{2\pi} \frac{\varrho \, d\varrho \, d\vartheta}{(\varrho \cos \vartheta - \beta)^2 + \alpha^2}.$$

Dabei ist:

(39) $$\alpha = \frac{R\eta}{\omega \cos^2 \frac{1}{2}\chi_0} \qquad \beta = \frac{R}{\cos^2 \frac{1}{2}\chi_0} (\sin \tfrac{1}{2}\chi_0 - \sin \tfrac{1}{2}\chi_h).$$

Die Integration nach χ führt man am einfachsten wohl aus, wenn man sie in eine Integration über den Einheitskreis der komplexen z-Ebene verwandelt. Es ist dann nämlich

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\vartheta}{(\varrho \cos \vartheta - \beta)^2 + \alpha^2} = \frac{1}{i} \int_0 \frac{dz}{z \left\{ \left[\frac{1}{2} \varrho \left(z + \frac{1}{z} \right) - \beta \right]^2 + \alpha^2 \right\}}$$

$$= \frac{1}{i} \int_0 \frac{z\,dz}{[\frac{1}{2}\varrho\,(z^2 + 1) - \beta z]^2 + \alpha^2 z^2}.$$

Die vier Nullstellen des Nenners liegen, wo

$$z + \frac{1}{z} = \frac{2}{\varrho}(\beta \pm i\alpha)$$

ist. Da man hier z mit $1/z$ vertauschen kann, gehört zu jeder Nullstelle, für welche $|z| < 1$ ist, eine, für die $|z| > 1$; es liegen also zwei innerhalb, zwei außerhalb des Einheitskreises. Eine Ausnahme tritt nur ein, wenn $\alpha = 0$ und $\left|\frac{\beta}{\varrho}\right| < 1$ ist, indem dann alle Nullstellen auf den Einheitskreis und paarweise zusammenfallen; im vorliegenden Problem ist aber notwendig $\alpha > 0$. Daraus ist zu schließen, daß die zu einander konjugierten Wurzeln

$$z_1 = \frac{1}{\varrho}\left[\beta + i\alpha - \sqrt{(\beta + i\alpha)^2 - \varrho^2}\right]$$

$$z_2 = \frac{1}{\varrho}\left[\beta - i\alpha - \sqrt{(\beta - i\alpha)^2 - \varrho^2}\right]$$

stets innerhalb des Einheitskreises liegen, wenn wir das Vorzeichen der Wurzeln so festsetzen, daß ihr reeller Teil mit β im Vorzeichen übereinstimmt. Denn für große positive Werte von β ist das ohne weiteres ersichtlich. Die beiden anderen Nullstellen $z_3 = \frac{1}{z_1}$, $z_4 = \frac{1}{z_2}$ liegen stets außerhalb. In der Partialbruchzerlegung

$$\frac{1}{[\frac{1}{2}\varrho(z^2 + 1) - \beta z]^2 + \alpha^2 z^2} = \frac{4}{\varrho^2} \sum_1^4 \frac{p_n}{z - z_n},$$

ist aber

$$p_1 = \frac{1}{(z_1 - z_2)(z_1 - z_3)(z_1 - z_4)} = \frac{1}{z_1 \left(1 - \frac{z_2}{z_1}\right)\left(z_1 - \frac{1}{z_2}\right)\left(z_1 - \frac{1}{z_1}\right)}$$

also

$$\frac{4}{\varrho^2} p_1 z_1 = \frac{4\varrho^{-2}}{\left(\left(z_1 + \frac{1}{z_1}\right) - \left(z_2 + \frac{1}{z_2}\right)\right)\left(2z_1 - \left(z_1 + \frac{1}{z_1}\right)\right)} = \frac{i}{2\alpha \sqrt{(\beta + i\alpha)^2 - \varrho^2}},$$

$p_2 z_2$ ist dazu konjugiert. Der Cauchysche Integralsatz liefert unter diesen Umständen:

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\vartheta}{(\varrho\cos\vartheta-\beta)^2+\alpha^2} = \frac{2\pi}{\alpha}\,\Re\left(\frac{i}{\sqrt{(\beta+i\alpha)^2-\varrho^2}}\right).$$

Setzt man diesen Wert in (38) ein, so läßt sich die Integration nach ausführen:

$$(40)\quad \begin{cases} J(\chi_0) = \dfrac{4\pi}{\alpha}\left|\,\Re\left\{i\sqrt{(\beta+i\alpha)^2-\varrho^2}\right\}\right|_{\varrho=r}^{\varrho=0} \\ \qquad = -\dfrac{2\pi}{\alpha}\left[\alpha+\Re\left\{i\sqrt{(\beta+i\alpha)^2-r^2}\right\}\right]. \end{cases}$$

Setzt man schließlich zur Abkürzung

$$(41)\quad \sin\tfrac{1}{2}\chi_0 - \sin\tfrac{1}{2}\chi_h = \delta,$$

so findet man aus (39):

$$\beta + i\alpha = \alpha\left(\omega\frac{\delta}{\eta}+i\right)$$

und nach einer Reihe elementarer Umformungen:

$$\Re\left\{i\sqrt{(\beta+i\alpha)^2-r^2}\right\}$$
$$= -\alpha\sqrt{\tfrac{1}{2}\left\{\sqrt{\left(\omega^2\left(\frac{\delta}{\eta}\right)^2-\left(\frac{r}{\alpha}\right)^2+1\right)^2+4\left(\frac{r}{\alpha}\right)^2}-\left(\omega^2\left(\frac{\delta}{\eta}\right)^2-\left(\frac{r}{\alpha}\right)^2+1\right)\right\}+1}.$$

An die Gleichungen

$$(42)\quad \begin{cases} J(\chi_0) = 2\pi\left[\sqrt{\tfrac{1}{2}\left\{\sqrt{\xi^2+4\left(\frac{r}{\alpha}\right)^2}-\xi\right\}+1}-1\right]; \\ \xi = \omega^2\left(\dfrac{\delta}{\eta}\right)^2-\left(\dfrac{r}{\alpha}\right)^2+1 \end{cases}$$

können wir nunmehr die Diskussion anknüpfen. Dabei werden wir in unbeträchtlicher Abweichung von (39) setzen:

$$(42\text{a})\quad \alpha = \frac{\Re\eta}{\omega\cos^2\frac{1}{2}\chi_h}.$$

Denn χ_0 und χ_h können sich, falls die Intensität $J(\chi_0)$ beträchtlich sein soll, nicht wesentlich unterscheiden.

J ist dann nur abhängig von δ^2, also verläuft die Intensitätsverteilung symmetrisch zu der Stelle $\delta = 0$ oder $\chi_0 = \chi_h$. Sie hat dort ihr Maximum; denn ξ wächst mit δ^2 und es ist

$$\frac{d}{d\xi}\left(\sqrt{\xi^2+4\left(\frac{r}{\alpha}\right)^2}-\xi\right) = \frac{\xi-\sqrt{\xi^2+4\left(\frac{r}{\alpha}\right)^2}}{\sqrt{\xi^2+4\left(\frac{r}{\alpha}\right)^2}} < 0,$$

so daß I mit wachsendem δ stets abnehmen muß. Da Intensitätsmaximum bleibt also an der Stelle χ_h, an welcher es auch für ein unendlich dünnes Stäbchen liegt, wie schon oben gesagt wurde. Das Maximum hat den Wert:

$$J(\chi_h) = 2\pi\left[\sqrt{1+\left(\frac{r}{\alpha}\right)^2} - 1\right]. \tag{43}$$

Verhältnismäßig weit vom Maximum, wo ξ groß ist gegen $\frac{r}{\alpha}$, gehorcht die Intensität dem Gesetz:

$$J(\chi_0) = \frac{2\pi}{\xi}\left(\frac{r}{\alpha}\right)^2 = \frac{2\pi\left(\frac{r}{R}\cos^2\frac{1}{2}\chi_h\right)}{\delta^2 + \frac{\eta^2}{\omega^2}}. \tag{44}$$

Als Breite des Interferenzringes definieren wir nun das Verhältnis der Gesamtintensität des Ringes zum Intensitätsmaximum:

$$B = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} J\,d\delta\right) : J(\chi_h). \tag{45}$$

Das Integral berechnen wir am einfachsten, indem wir in (38) die Integration nach β noch vor den Integrationen nach ϱ und χ ausführen. Es ist nämlich nach (42a)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} J\,d\delta = \frac{\cos^2\frac{1}{2}\chi_h}{R}\int_{-\infty}^{+\infty} J\,d\beta = \frac{\cos^2\frac{1}{2}\chi_h}{R}\iint \varrho\,d\varrho\,d\vartheta \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\beta}{(\varrho\cos\vartheta-\beta)^2+\alpha^2}$$
$$= \frac{\pi\cos^2\frac{1}{2}\chi_h}{\alpha R}\iint \varrho\,d\varrho\,d\vartheta$$

oder nach (39)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} J\,d\delta = \frac{\pi^2\cos^2\frac{1}{2}\chi_h r^2}{\alpha R} = \frac{\pi^2\omega\cos^4\frac{1}{2}\chi_h r^2}{\eta R^2}.$$

Also nach (43) und (45)

$$B = \frac{\frac{\pi}{2}\frac{\omega}{\eta}\left(\frac{r}{R}\cos^2\frac{1}{2}\chi_h\right)^2}{\sqrt{1+\left(\frac{\omega r}{\eta R}\cos^2\frac{1}{2}\chi_h\right)^2} - 1}. \tag{46}$$

Nach dieser Gleichung läßt sich η aus den beobachtbaren Größen B, r, R und χ_h bestimmen. Ist $\frac{\eta}{\omega}$ groß gegen $\frac{r}{R}\cos\frac{1}{2}\chi_h$, so wird

(46a) $$B = \pi \frac{\eta}{\omega} \left(1 + \tfrac{1}{4} \left(\frac{\omega r}{\eta R} \cos^2 \tfrac{1}{2} \chi_h \right)^2 + \dots \right)$$

im umgekehrten Fall gilt

(46b) $$B = \frac{\pi}{2} \frac{r}{R} \cos^2 \tfrac{1}{2} \chi_h \left(1 + \left(\frac{\eta R}{\omega r \cos^2 \frac{1}{2} \chi_h} \right) + \tfrac{1}{2} \left(\frac{\eta R}{\omega r \cos^2 \frac{1}{2} \chi_h} \right)^2 + \dots \right).$$

Zu den Summanden $\frac{\pi}{2} \frac{r}{R} \cos^2 \frac{1}{2} \chi_h$, der von der Stäbchendicke allein herrührt, tritt dann additiv der Summand

$$\frac{\pi}{2} \frac{\eta}{\omega},$$

d. h. die Hälfte der Breite, wie nach (46a) sie der Teilchengröße allein entspricht.

Zur Prüfung der Rechnung und zur Veranschaulichung betrachten wir zum Schluß den Grenzfall $\eta = 0$, in welchem die Interferenzfuntion unendlich scharfe Maxima erhält, obwohl die Verwirklichung dieses Falles nach § 5 wegen der notwendigen Öffnung des Einfallskegels niemals mit den hier aufgestellten Formeln verglichen werden darf. Dann ist nämlich

$$\xi = \frac{\omega^2}{\eta^2} \left(\delta^2 - \left(\frac{r}{R} \cos \tfrac{1}{2} \chi_h \right)^2 \right) + 1$$

unendlich groß, und zwar negativ in der Nähe des Maximums, positiv außerhalb des Ringes, ausgenommen die Stellen, in denen nahezu

$$\delta^2 = \left(\frac{r}{R} \cos^2 \tfrac{1}{2} \chi_h \right)^2$$

ist. Es wird aber

$$J = \begin{cases} 0 & \text{für } \xi = +\infty \\ 2\pi \sqrt{|\xi|} = \dfrac{2\pi\omega}{\eta} \sqrt{\left(\dfrac{r}{R} \cos^2 \tfrac{1}{2} \chi_h \right)^2 - \delta^2} & \text{für } \xi = -\infty. \end{cases}$$

Andererseits können wir unter Benutzung der oben definierten Koordinate x (Fig. 4) und einer dazu rechtwinkligen, y, statt (38) schreiben:

$$J = \iint \frac{dx\,dy}{(x - \beta)^2 + \alpha^2}.$$

Im genannten Grenzfall kommt aber nach (39) der Wert von $x = \beta$ ausschließlich in Betracht. Liegt er außerhalb des Integrationsbereichs, so ist J unendlich klein gegen den Fall, daß er im Integrationsbereich auftritt. Im letzteren wird [vgl. (39) und (41)]

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{(x-\beta)^2+\alpha^2} \cdot \int_{-\sqrt{r^2-\beta^2}}^{\sqrt{r^2-\beta^2}} dy = 2\,\frac{\pi}{\alpha}\sqrt{r^2-\beta^2}$$

$$= \frac{2\pi\omega}{\eta}\sqrt{\left(\frac{r}{R}\cos^2\tfrac{1}{2}\chi_h\right)^2 - \delta^2}.$$

Beide Ergebnisse stimmen überein. Sie zeigen, wie selbst im Fall unendlich scharfer Interferenzmaxima und einer einzigen Bestrahlungsrichtung die Stäbchendicke eine endliche Ringbreite hervorruft, was ja unmittelbar anschaulich ist. Darin liegt ferner der Grund, aus welchem man bei der Ermittelung von η nicht einfach von der gemessenen Winkelausdehnung des Ringes einen zu r proportionalen Teil subtrahieren darf.

§ 7. Vergleich mit den Ergebnissen von Wyckoff.

Bisher haben wir die Breite angegeben in der Skala der Größe

$$\delta = \sin\frac{\chi}{2} - \sin\frac{\chi_h}{2}.$$

Um sie in die Skala der Ablenkungswinkel χ umzurechnen, muß man mit

$$\frac{2}{\cos\frac{\chi_h}{2}}$$

multiplizieren und findet somit aus (46a) als absolute Breite des Interferenzstreifens h_1, h_2, h_3, sofern sie nur von der Teilchengröße abhängt

$$\frac{2\pi}{\cos\frac{1}{2}\chi_h}\,\frac{\eta}{\omega},$$

wobei nach (27a)

$$\frac{1}{\omega} = 1{,}8$$

und η durch Gl. (35) als Funktion der Indizes h_1, h_2, h_3, gegeben ist. Sind die Kristallteilchen des Pulvers dem Raumgitter nach regulär und auch der äußeren Form nach Würfel, so ist nach (36) diese absolute Breite

$$\frac{0{,}90}{\cos\frac{1}{2}\chi_h}\,\frac{\lambda}{m a}.$$

Wyckoff gibt für dieselbe Größe, wenn wir seine Formel (40) auf Seite 375 des in der Einleitung genannten Buches in unsere Zeichen umschreiben:

$$\frac{2}{\cos\frac{\chi_h}{2}}\sqrt{\frac{{}^{e}\log 2}{\pi}}\,\frac{\lambda}{m a} = \frac{0{,}94}{\cos\frac{1}{2}\chi_h}\,\frac{\lambda}{m a}.$$

Der Unterschied erklärt sich aus der in jeder solchen Betrachtung unvermeidlichen Willkür und ist numerisch vollkommen belanglos.

Dagegen können wir Wyckoff nicht ganz zustimmen, wenn er auf der folgenden Seite die Breite, wie sie von der Stäbchendicke herrührt, einfach als eine Konstante zu der von der Teilchengröße herrührenden addiert. Unabhängig von der bei uns vernachlässigten Absorption beweist nämlich unsere Fig. 4 und die zugehörige Rechnung die Abhängigkeit dieses Anteils an der Breite vom Winkel χ für den daselbst angenommenen Fall, daß der Durchmesser der Blende gegen die Stäbchendicke klein ist. Aber auch, wenn diese Voraussetzung nicht zutrifft, kann das Zusammenwirken der verschiedenen Teile der Blende diese Abhängigkeit nicht wohl aufheben. Außerdem kann man nach unserem Ergebnis in § 6, das freilich sich nicht quantitativ auf das erheblich absorbierende Goldpulver Wyckoffs anwenden läßt, die beiden Anteile an der Breite nicht einfach addieren. Die Deutung von Wykoffs Fig. 199, mit ihrer linearen Abhängigkeit der gemessenen Breite von $\frac{1}{\cos\frac{\chi_h}{2}}$ scheint unter diesen Umständen nicht ganz einfach zu sein.

Den Inhalt des zweiten Teils zusammenfassend können wir also sagen: Haben alle Teilchen des Kristallpulvers ungefähr gleiche Form und Größe, so kennzeichnet die von den Indices der Interferenzringe h_1, h_2, h_3 nach (35) abhängigen Zahl η den Einfluß dieser allgemeinen Gestalt auf die Breite der Ringe. Gleichung (46) ermöglicht die Bestimmung von η aus meßbaren Größen auch dann, wenn der Durchmesser des Stäbchens nicht unbeträchtlich ist, vorausgesetzt, daß die Absorption der Röntgenstrahlen im Stäbchen gering ist. Wie groß man dabei den Kegel der einfallenden Strahlen wählen darf, ohne daß er diese Bestimmung stört, erörtert § 5. Es dürfte danach die Möglichkeit gegeben sein, aus der Breite der Interferenzringe die allgemeine Gestalt der Kristallteilchen zu ermitteln.

VII. Notiz über die optischen Verhältnisse der Vivianitgruppe.

Von

Fr. Ulrich in Prag.

(Mit 2 Textfiguren.)

Gelegentlich des Referates über meine Arbeit »Beitrag zur Kenntnis der Eisen- und Tonerdephosphate«[1]) hat die Redaktion dieser Zeitschrift[2]) auf den Widerspruch aufmerksam gemacht, welcher zwischen meiner Angabe der optischen Orientierung von Vivianit und der diesbezüglichen Nachricht von Buttgenbach[3]) besteht, und verlangt eine Revision der betreffenden Bestimmung. Zufälligerweise ist schon kurz vorher ein Aufsatz von mir über die Kristallographie des Vivianits von Rodna vecche[4]) erschienen, in welchem ich die Übereinstimmung der optischen Orientierung des Vivianits von diesem Fundort mit derjenigen des Materials von Litošice konstatieren konnte. Da aber auch bei anderen Gliedern der Vivianitgruppe große Unsicherheit und Verwirrung in den Angaben über die optischen Verhältnisse besteht, erlaube ich mir in der vorliegenden Notiz auf Grund eigener Untersuchungen und der zugehörigen Literatur einige Worte darüber zu sagen.

Es handelt sich um folgende Glieder dieser isomorphen Reihe, welche der monoklin prismatischen Symmetrieklasse angehört:

		$a:b:c$	
Bobierrit	$Mg_3[PO_4]_2 . 8H_2O$,	0,76 : 1 : 0,74 $\beta = 106°$	(de Schulten)
Vivianit	$Fe_3[PO_4]_2 . 8H_2O$,	0,7498 : 1 : 0,7017 $\beta = 104° 28'$	(v. Rath)
Hoernesit	$Mg_3[AsO_4]_2 . 8H_2O$,	?	
Symplesit	$Fe_3[AsO_4]_2 . 9H_2O$,	0,7806 : 1 : 0,6812 $\beta = 107° 17'$	(Krenner)
Erythrin	$Co_3[AsO_4]_2 . 8H_2O$,	0,7502 : 1 : 0,7006 $\beta = 105° 01'$	(Green)

---

1) Rozpravy Čes. Ak. XXXI. Kl. II. Nr. 10.

2) **61**, 581.

3) Annal. Soc. Géol. Belgique, Mém. **40**, 3—9 (1913).

4) Rozpravy Čes. Ak. XXXIII. Kl. II. Nr. 33, Sep. 1—9.

Annabergit $Ni_3[AsO_4]_2 . 8H_2O$, 0,8 . . . : 1 : 0,7 . . .
$\beta =$ ca. 106°

Cabrerit $(NiMg)_3[AsO_4]_2 . 8H_2O$, 0,8238 : 1 : 0,7767
$\beta = 106° 29'$ (Sachs)

Koettigit $(ZnCoNi)_3[AsO_4]_2 . 8H_2O$, 0,75 . . : 1 : 0,7 . . .
$\beta =$ ca. 104°

Bobierrit, in der Natur zuerst unter den Guanomineralien von Bobierre 1868 beobachtet, wurde in besseren Kristallen durch A. de Schulten[1]) synthetisch dargestellt und kristallographisch untersucht. Über die optischen Verhältnisse gibt er folgendes an:

Optische Achsenebene steht senkrecht auf dem Klinopinakoid (010), Doppelbrechung positiv, erste Mittellinie liegt im (010) unter ca. 34° zur Vertikalachse im stumpfen Winkel β geneigt.

Damit stimmen die Beobachtungen von A. Lacroix[2]) an natürlichem ebenfalls analysiertem Material von Mejillones in Chile vollkommen überein. Dagegen soll nach E. S. Larsen[3]) beim Bobierrit, den er (auch von Mexillones, Chile) studiert hatte, die optische Achsenebene im Klinopinakoid (010) liegen. In seiner zitierten Arbeit steht es nämlich sowohl im Text S. 49, als auch in den Tabellen S. 209, daß mit der geometrischen Achse b die Richtung Y $(= \beta)$ zusammenfällt. Ich habe künstlich dargestellte Kristalle untersucht und kann die Richtigkeit der Angaben französischer Autoren bestätigen. Der Unterschied in den Daten von Larsen dürfte durch ein Versehen bei der Bearbeitung des umfangreichen Materials seine Erklärung finden.

Die optischen Verhältnisse beim Hoernesit entsprechen sowohl nach Angaben von de Schulten[1]) über künstliche Kristalle als auch nach den neuesten Beobachtungen von Zambonini[4]) an natürlichem analysierten Material denjenigen von Bobierrit. E. S. Larsen[3]) S. 86 hat zwei verschiedene Handstücke (von Joachimstal und von Banat) untersucht, welche offenbar abweichende Zusammensetzung besitzen und nicht dem reinen $Mg_3[AsO_4]_2 . 8H_2O$, sondern einer isomorphen Mischung unbekannter Proportionen angehören. Sonst stimmen seine Angaben über optische Orientierung mit denen der zwei oben angeführten Autoren ziemlich gut überein.

---

1) Bull. d. l. Soc. fr. de Minéralogie **26**, 81—86 (1903).

2) C. R. **106**, 631 (1888).

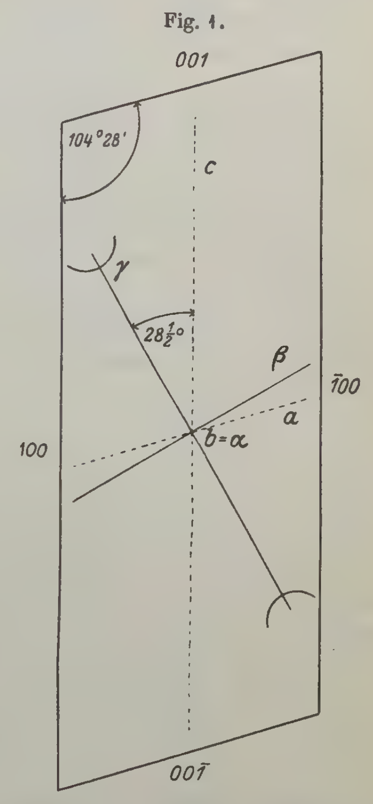
3) Bull. 679 U. S. Geol. Survey, Washington 1921.

4) Il tufo pipernoide etc. Mem. perserv. alla descr. d. Carta geol. d'Italia pubbl. cena d. R. Com. Geol. **7**, II (1919).

Die erste Nachricht über die optischen Verhältnisse von Vivianit stammt von Des Cloizeaux[1]). Er schreibt:

Optische Achsenebene steht vertikal auf (010), spitze positive Bissektrix macht einen Winkel von 61° 28′ mit der kristallographischen Achse c im stumpfen Winkel β. Seine Angabe haben sowohl Lacroix[2]), als auch Groth[3]) und Dana[4]) übernommen. In den neueren Mitteilungen[5]) über dieses Mineral sind nur unvollständige Bestimmungen der optischen Eigenschaften enthalten; erst Rosický[6]) hat auf einige Widersprüche der Literatur bezüglich der Angaben optischer Orientierung von Vivianit aufmerksam gemacht und am Vivianitmaterial von Koštálov (Valdice) nebst Lichtbrechungsindizes den Winkel $\gamma : c$ zu $30\frac{1}{2}°$ nach vorne (im stumpfen Winkel β) bestimmt. H. Buttgenbach hat später auch den Auslöschungswinkel $\gamma : c$ $28\frac{1}{2}°$ im Unterschied vom unrichtigen Des Cloizeauxschen $61\frac{1}{2}°$ beobachtet, aber dabei den stumpfen und spitzen Winkel β verwechselt. E. S. Larsen[7]) gibt für Vivianit von Plant City, Florida und Mullica Hill, New Jersey, dieselbe optische Orientierung wie Rosický für das Mineral von Valdice an, aber in den Tabellen seiner verdienstvollen Arbeit »Microscopic Determination of nonopaque Minerals«

Fig. 1.



Schema der optischen Orientierung von Vivianit auf dem Klinopinakoid (010), ⊥ zur stumpfen Bisektrix $b = \alpha$.

1) Nouv. Rech. 1867, p. 184—187; Manuel de Minéralogie II., 2 fasc. p. 496—497.

2) Minéralogie de la France IV. p. 454.

3) Chem. Krystallographie II. p. 839.

4) System of Mineralogy 6th Ed. p. 815.

5) Vergl. z. B. Cesàro, Ann. d. l. Soc. gèol. d. Belg. 1886, **13**, Mém. 21. — Gaubert, Bull. d. l. Soc. fr. de Minéralogie **26**, 212—216 (1904). — Schmidt, Eclogae geol. Helvet. **9**, Nr. 1, 75—76.

6) Rozpravy, Čes. Ak. XVII. Kl. II. Nr. 28, p. 17—20 (1908).

7) Bei Watson und Gooch, Journ. Wash. Acad. Sci. **8**, (4).

S. 216 steht wieder der unrichtige Des Cloizeauxsche Winkel $c:\gamma = 61\frac{1}{2}^\circ$, trotzdem im Text S. 153 die Übereinstimmung mit den Angaben von Rosický konstatiert wird. Am Vivianitmaterial von Litošice konnte ich selbst ebenfalls die Richtigkeit der Bestimmung Rosickýs bestätigen und durch vorstehendes Schema (Fig. 1) veranschaulichen.

Dieselbe Orientierung habe ich natürlich auch am Vivianit von Rodna vecche gefunden. Die Widersprüche in den Angaben über die Licht- und Doppelbrechung sowie über den optischen Charakter des Minerals ($\pm$) dürften durch den Einfluß der Oxydationsstufe des Eisens auf diese Konstanten ihre Erklärung finden, wie ich an anderem Orte (l. c. S. 143, Anm. 1 u. 4) mehr darüber mitgeteilt habe.

Die optischen Verhältnisse bei Vivianit finden ihre vollständige Analogie am Erythrin, über welches Mineral wir aus neuerer Zeit eine sorgfältige Untersuchung von G. Lincio[1]) besitzen. Seine Angaben konnte ich durch eigene Beobachtungen am Material von Schneeberg nur bestätigen, genau so wie es auch E. S. Larsen tut.

Über Symplesit gibt Krenner[2]) ziemlich vollständige Bestimmungen an, mit welchen die Beobachtungen von E. S. Larsen gut im Einklang liegen. Die optische Richtung γ liegt wieder im stumpfen Winkel β und bildet mit der kristallographischen Achse c einen Winkel von $31\frac{1}{2}^\circ$.

Kristallisierter Annabergit (in zonarer Verwachsung mit Cabrerit) wurde neuestens von Larsen l. c. (S. 144, Anm. 3) p. 40 untersucht. Das Material stammt von Lovelocks, Nevada. Es sind tafelförmige, in einer Richtung verlängerte Kristalle mit rhombischen Umrissen (spitzer Winkel der Rhomben wurde zu $55 \pm 1^\circ$ bestimmt) und folgenden Eigenschaften: optisch negativ, $2V = 82^\circ \pm 3^\circ$, $\varrho > v$. $X (= a)$ steht senkrecht auf die Ebene der Tafeln, $Z (= \gamma)$ macht einen Winkel von $35\frac{1}{2}^\circ$ mit der Längsrichtung. Leider ist hier wieder der stumpfe und spitze Winkel β verwechselt worden. Die Begrenzung der Tafeln entspricht nämlich nicht den Formen {100} und {001}, wie es von Larsen vorausgesetzt wird, sondern bei richtiger kristallographischer Orientierung entsprechen die Endflächen der Zone [101] resp. direkt dem positiven Orthodoma $\{\bar{1}01\}$, wie es auch bei anderen Gliedern der Vivianitgruppe am gewöhnlichsten der Fall ist. Dies mag die nebenstehende Fig. 2 veranschaulichen. Der gemessene Winkel von 55° beweist meine Behauptung ganz überzeugend, denn er entspricht dem Werte von $\varrho = 35^\circ$ der Fläche $(\bar{1}01)$, wie es auch beim Vivianit und Erythrin der Fall ist.

---

1) Sitzungsber. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math. nat. Kl. A. 1914, Abh. 15. Sep. p. 1—15.

2) Természetrajzi Füzetek 1886, **10**, 83 u. 108. Ref. d. J. **13**, p. 70.

A. de Schulten[1]) hat auf diese Analogie bei synthetischen Kristallen bereits hingewiesen. Der spitze Winkel β muß dagegen einen Wert von ca. 75° besitzen. Dann stimmt auch die optische Orientierung von Annabergit mit derjenigen von Cabrerit, welche zuerst von Des Cloizeaux[2]) angegeben wurde.

Über Koettigit liegt die Angabe von de Schulten[3]) vor, welcher in dieser Hinsicht auf vollständige Analogie mit Bobierrit hinweist. Larsens Beobachtungen am natürlichen Material sprechen nicht dagegen.

Es fällt also bei allen Gliedern der Vivianitgruppe der größte Vektor der Indikatrix $\mathfrak{a}$ mit der kristallographischen Achse b zusammen, während der kleinste Vektor $\mathfrak{c}$ im stumpfen Winkel β liegt. Ein Unterschied besteht nur in der Größe einzelner Konstanten, wie darüber folgende Tabelle orientiert.

In den quantitativen Daten sieht man noch einige Unstimmigkeiten, welche durch Untersuchung von einwandfreiem synthetischen Material beseitigt werden müssen. Diesbezügliche Arbeiten sind im Gange, und es wird gelegentlich darüber berichtet werden.

Fig. 2.

Optische Orientierung von Annabergit auf (010).

Gewöhnlich wird in die Vivianitgruppe auch der sogenannte Hautefeuillit eingereiht, welches Mineral L. Michel[4]) seiner Zeit von Bamle in Norwegen beschrieben hat. Kristallographisch ist er nur unvollständig bekannt und auch in seinem optischen Verhalten weicht er von

1) Bull. d. l. Soc. fr. d. Min. **26**, 87—90 (1903).
2) Bull. d. l. Soc. fr. d. Min. **1**, 75—77 (1878).
3) Bull. d. l. Soc. fr. d. Min. **26**, 91—94 (1903).
4) Bull. d. l. Soc. fr. d. Min. **16**, 38—40 (1893).

Name und Formel	Opt. Orientierung u. Auslöschungswinkel $c:\gamma$ im stumpfen Winkel β (nach vorn)	Charakter der Doppelbrechung	Lichtbrechungsindizes für *Na*-Licht und Pleochroismus	2 *Va*	Dispersion	Dichte	Literaturangabe
Bobierrit $Mg_3[PO_4]_2 . 8\,H_2O$	$b=\alpha$ $c:\gamma=29^\circ \pm 1^\circ$	+	$\alpha=1{,}510 \pm 0{,}003$ $\beta=1{,}520 \pm 0{,}003$ $\gamma=1{,}543 \pm 0{,}003$ farblos	$71^\circ \pm 3^\circ$ $2E=125^\circ \pm 5^\circ$	$\varrho < v$	2,195 bei 15° C.	A. Lacroix l. c. S. 144, Anm. 2. E. S. Larsen l. c. S. 144, Anm. 3. A. de Schulten l. c. S. 144, Anm. 1.
Vivianit $Fe_3[PO_4]_2 . 8\,H_2O$	$b=\alpha$ $c:\gamma=29^\circ \pm 1$	+	$\alpha=1{,}579 \pm 0{,}001$ kobaltblau $\beta=1{,}603 \pm 0{,}001$ schwach bläulichgrün, farblos $\gamma=1{,}633 \pm 0{,}003$ schwach gelbgrün	$85^\circ \pm 3$	$\varrho < v$	2,670 – 2,693 bei 18° C.	E. S. Larsen l. c. S. 144, Anm. 3. V. Rosický l. c. S. 145, Anm. 6. Fr. Ulrich l. c. S. 143, Anm. 1 u. 4. T. L. Watson, Am. Min. 3, No. 8, 1918.
Hoernesit $Mg_3[AsO_4]_2 . 8\,H_2O$	$b=\alpha$ $c:\gamma=32^\circ \pm 1^\circ$	+	I: $\alpha=1{,}548 \pm 0{,}003$ $\beta=1{,}556 \pm 0{,}003$ $\gamma=1{,}574 \pm 0{,}003$; II: $1{,}563 \pm 0{,}003$ $1{,}596 \pm 0{,}003$ $1{,}571 \pm 0{,}003$ farblos	$60 \pm 5^\circ$	$\varrho < v$	2,57 – 2,609 (15°)	A. de Schulten l. c. S. 144, Anm. 1. E. S. Larsen l. c. S. 213. Im Text S. 86 ist die Bezeichnung v. β u. γ verwechselt. F. Zambonini l. c. S. 144, Anm. 4.
Symplesit $Fe_3[AsO_4]_2 . 8\,H_2O$	$b=\alpha$ $c:\gamma=31\frac{1}{3} \pm 1^\circ$	—	$\alpha=1{,}635 \pm 0{,}003$ blau (grünblau) $\beta=1{,}668 \pm 0{,}003$ fast farblos (grünlichgelb) $\gamma=1{,}702 \pm 0{,}003$ gelblichgrün	$86\frac{1}{2}^\circ \pm 1^\circ$ $2\,Ha=97^\circ \pm 1^\circ$ $(2\,Ha=107^\circ 28')$	$\varrho > v$	2,889 (Vrba) 2,957 (Zepharovich)	E. S. Larsen l. c. S. 144, Anm. 3. J. A. Krenner l. c. S. 146, Anm. 2.
Erythrin $Co_3[AsO_4]_2 . 8\,H_2O$	$b=\alpha$ $c:\gamma=32\frac{1}{2}^\circ \pm 1^\circ$	±	$\alpha=1{,}625 \pm 0{,}002$ fast farblos (bräunlich) $\beta=1{,}661 \pm 0{,}001$ hellrosa $\gamma=1{,}697 \pm 0{,}001$ pfirsichrot	$89{,}3^\circ \pm 0{,}2^\circ$	$\varrho < v$	2,948 (L.) 3,178 bei 15° (Schulten)	E. S. Larsen l. c. S. 144, Anm. 3. G. Lincio l. c. S. 146, Anm. 1.
Cabrerit $(NiMg)_3[AsO_4]_2 . 8\,H_2O$	$b=\alpha$ $c:\gamma=33^\circ \pm 1^\circ$	—	$\alpha=1{,}62 \pm 0{,}01$ $\beta=1{,}654 \pm 0{,}003$ $\gamma=1{,}689 \pm 0{,}003$ fast farblos	$90^\circ \pm$ $(2\,H=105\frac{1}{2}$ $-112\frac{1}{3}^\circ)$	$\varrho > v$	2,96 (Ferber 3,11 (Damour)	E. S. Larsen l. c. S. 144, Anm. 3. A. Des Cloizeaux l. c. S. 147, Anm. 2.
Annabergit $(Ni_3[AsO_4]_2 . 8\,H_2O$	$b=\alpha$ $c:\gamma=35\frac{1}{2}^\circ$	±	$\alpha=1{,}622 \pm 0{,}003$ $\beta=1{,}658 \pm 0{,}003$ $\gamma=1{,}687 \pm 0{,}003$ fast farblos	$84^\circ \pm 1^\circ$	$\varrho > v$	3,30 bei 15° (Sch.)	E. S. Larsen l. c. S. 144, Anm. 3. A. de Schulten l. c.
Koettigit $(ZnCoNi)_3[AsO_4]_2 . 8\,H_2O$	$b=\alpha$ $c:\gamma=37^\circ$	+	$\alpha=1{,}662 \pm 0{,}003$ $\beta=1{,}683 \pm 0{,}003$ $\gamma=1{,}717 \pm 0{,}003$ licht bräunlich	$77^\circ \pm$	$\varrho < v$	3,309 bei 15° (Schulten) 3,10 (natürl. Vorkommen)	E. S. Larsen l. c. S. 144, Anm. 3.

allen Gliedern der Reihe bedeutend ab. Die optische Achsenebene liegt nämlich im Klinopinakoid (010) selbst und nicht senkrecht dazu, die Auslöschungsschiefe ist gleich 45° zur Vertikalachse und $2E_{Na}$ beträgt ca. 88°, $\beta = 1{,}52$ $2V = 54°23'$, Doppelbrechung positiv $\varrho < v$. Seine Analyse ergab:

P_2O_5 34,52%
MgO 25,12%
CaO 5,71%
H_2O 34,27%.

Sie entspricht ziemlich gut der Formel

$$(MgCa)_3[PO_4]_2 \cdot 8H_2O.$$

Wenn dies Mineral tatsächlich in die Vivianitgruppe gehört, so kann man sein abweichendes optisches Verhalten durch den Einfluß von Ca erklären, welches Element, wie bekannt, in bezug auf den Isomorphiegrad dem Magnesium ziemlich ferne steht.

Prag, im März 1926.

(Eingegangen den 20. April 1926).

VIII. Zur Kristallographie des Trimethylen-trinitramins.

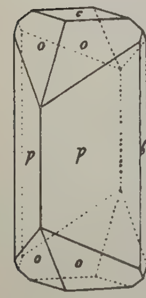
Von

P. Terpstra in Groningen.

(Mit 1 Textfigur).

Das Trimethylen-trinitramin ($C_3H_6O_6N_6$) entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Hexamethylen-tetramin. Kürzlich hat George C. Hale[1]) sehr eingehend diese Reaktion untersucht und gefunden, daß eine hohe Säurekonzentration und eine tiefe Reaktionstemperatur für die Entstehung des Trimethylen-trinitramins günstig sind. Der Stoff ist unlöslich in Wasser und Alkohol; löst sich aber leicht in Eisessig und Aceton. Der Schmelzpunkt der aus Aceton gewonnenen Kristalle liegt bei 202° C.

Fig. 1.



Durch die Freundlichkeit von Herrn Professor H. J. Backer stand mir eine kleine, nach Hales Vorschrift bereitete Menge des Trimethylen-trinitramis zur Verfügung. Davon bekam ich, durch sehr langsames Abkühlen einer warmen Lösung in Aceton, sehr schöne, wasserklare, farblose Kristalle, dessen kristallographische Untersuchung folgende Resultate ergab.

Kristallsystem: rhombisch.

Achsenverhältnis: $a : b : c = 0{,}8784 : 1 : 0{,}8149$.

	Gemessen	Berechnet	Differenzen
$bp = (010):(120)$	*29°39′	—	—
$pp = (120):(1\bar{2}0)$	120 42	120°42′	0′
$bq = (010):(012)$	67 53	67 50	3
$qc = (012):(001)$	22 8	22 10	2
$co' = (001):(112)$	31 39	31 42	3
$o'o = (112):(111)$	19 19	19 18	1
$co = (001):(111)$	50 57	51 0	3

---

1) G. C. Hale: Journal of the American Ch. Soc. **47**, 2754 (1925). Vergleiche auch Henning: D. Pat. 104280, 14. Juni (1899). Herz: U. S. Pat. 1402693, 3. Jan. (1922).

	Gemessen	Berechnet	Differenzen
$oo = (111):(11\bar{1})$	78° 3′	78° 1′	2′
$bo = (010):(111)$	59 8	59 8	0
$oo = (111):(1\bar{1}1)$	*61 43½	—	—
$oo = (111):(\bar{1}11)$	71 22	71 27	5
$br = (010):(201)$	90 0	90 0	0
$pr = (120):(201)$	64 14	64 11	3
$oq = (111):(012)$	39 3	39 4	1

Beobachtete Formen: {120}; {111}; {010}; {001}; {012}; {201}; {112}. Die Kristalle sind prismatisch nach der *c*-Achse.

Optische Eigenschaften: Zweiachsig, negativ; die optische Achsenebene ist (100), die erste Bisektrix die *c*-Achse. An dem von (120) und $(1\bar{2}0)$ gebildeten Prisma wurden nach der Methode der kleinsten Ablenkung die Brechungsindizes β (Schwingungen senkrecht zur *c*-Achse) und α (Schwingungen parallel zur *c*-Achse) bestimmt. Ferner wurden an einer Platte, welche senkrecht zur *c*-Achse geschliffen war, die Achsenwinkel in Luft gemessen. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Temperatur: 20° C.

	Wellenlängen in μ	α (gemessen)	β (gemessen)	γ (berechnet)	$2E$ (gemessen)	$2V$ (berechnet)
Mit Mono-chromator	0,668	1,5725	1,5906	1,5957	95° 15′	55° 21′
	0,588	1,5776	1,5972	1,6024	91 39	53 22
	0,535	1,5827	1,6031	1,6079	87 38	51 8
	0,502	1,5874	1,6084	1,6130	83 53	49 7
	0,486	1,5895	1,6118	1,6157	82 1	48 4
	0,471	1,5923	1,6145	1,6187	79 43	46 47
	0,447	1,5970	1,6205	1,6245	75 34	44 26
	0,434				72 33	
	0,5893 (*Na*-Flamme)	1,5775	1,5966	1,6015	91 36	53 22

Es ist also eine beträchtliche Dispersion der optischen Achsen vorhanden.

Bei Erwärmen der Platte auf 98° C wurde $2E$ kleiner, um einen Betrag, der von Rot bis Blau variierte zwischen zirka 4° und zirka 5°.

Ätzfiguren: Eine kurze Einwirkung von Aceton ruft scharfe Ätzfiguren hervor, welche auf Holoedrie hinweisen.

Röntgenographisches: Es wurden drei Drehspektrogramme aufgenommen, indem der kleine Kristall sowohl um die *a*-, die *b*- und die

c-Achse über zirka 60° hin- und hergedreht wurde. Die Beleuchtung geschah mit den Röntgenstrahlen einer Kupferantikathode; der Kristall befand sich auf dem Kristallträger eines zu diesem Zwecke umgebauten zweikreisigen Goniometers und die Interferenzen wurden auf eine, in zirka 45 mm Entfernung senkrecht zur primären Strahle stehende ebene Platte aufgefangen. Die gewonnenen Diagramme waren sehr schön so, daß die hyperbolischen Schichtlinien ohne Schwierigkeit gezogen werden konnten (die ersten sehr schwach gekrümmten Linien wurden mit Hilfe eines Federowschen Kurvenlineals gezogen). Es wurde gefunden:

Drehdiagramm um die a-Achse.

Abstand Kristall → Platte = 44,5 mm.

Schichtlinien	2 — 2 = 24,6 mm	also	a_0 = 11,56 Å
»	3 — 3 = 38,2 »	»	a_0 = 11,71 »
»	4 — 4 = 55,7 »	»	a_0 = 11,61 »
		Mittel:	a_0 = 11,63 Å

Drehdiagramm um die b-Achse.

Abstand Kristall → Platte = 45 mm

Schichtlinien	2 — 2 = 21,4 mm	also	b_0 = 13,32 Å
»	3 — 3 = 33,6 »	»	b_0 = 13,21 »
»	4 — 4 = 47,2 »	»	b_0 = 13,26 »
»	[1]) 6 — 6 = 88,0 »	»	b_0 = 13,22 »
»	[2]) 6 — 6 = 73,0 »	»	b_0 = 13,23 »
		Mittel:	b_0 = 13,25 Å

Drehdiagramm um die c-Achse.

Abstand Kristall → Platte = 45 mm.

Schichtlinien	1 — 1 = 13 mm;	also	c_0 = 10,78 Å
	2 — 2 = 27 »	»	c_0 = 10,72 »
	3 — 3 = 42,5 »	»	c_0 = 10,81 »
	4 — 4 = 62,5 »	»	c_0 = 10,80 »
		Mittel:	c_0 = 10,78 Å

Aus diesen Drehaufnahmen ergeben sich so die folgenden Dimensionen der Elementarzelle:

$$a_0 = 11{,}63\ \text{Å};\quad b_0 = 13{,}25\ \text{Å};\quad c_0 = 10{,}78\ \text{Å}.$$

---

1) Die fünften Schichtlinien sind nur durch sehr schwache Punkte vertreten.

2) Sechste Schichtlinie in $\lambda_\beta = 1{,}389$ Å.

Zur Kontrolle wurde ein Kristall mit größerer Fläche (120) so neben ein Stückchen Steinsalz montiert, daß diese Fläche (120) mit (100) des Steinsalzes genau in einer Ebene lag, und dann mit *Cu*-Strahlen die Reflexionen photographisch registriert. Auf der photographischen Platte erschienen nebst α und β 1. Ordnung, α und β 2. Ordnung vom Spektrum des Trimethylen-trinitramins auch die α und β Linien vom Kochsalzspektrum. Die Auswertung ergab: $d_{120} = 5{,}76$ Å. Daraus berechnen sich mit Hilfe des goniometrisch bestimmten Achsenverhältnisses ($a : b : c = 0{,}8784 : 1 : 0{,}8149$) die folgenden Daten:

$$a_0 = 11{,}64 \text{ Å}; \; b_0 = 13{,}25 \text{ Å}; \; c_0 = 10{,}80 \text{ Å}.$$

Aus der nach der Schwebemethode zu 1,799 bestimmten Dichte folgt, daß eine Elementarzelle mit diesen Dimensionen 8 Moleküle $C_3H_6O_6N_6$ enthalten muß (die Berechnung ergibt 8,13).

Mit der quadratischen Form:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}00438 h^2 + 0{,}00338 k^2 + 0{,}00509 l^2$$

wurden die Drehaufnahmen teilweise beziffert.

Auftretende Reflexe.

$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ (gem.)	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ (ber.)	Kristallograph. Indizes	Linkskoordinaten-Indizes, wenn $b = X$	$a = X$	$c = X$	Anmerkungen
0,0134	0,0136	0 2 0	2 0 0	0 0 2	0 2 0	Die Punkte 0 2 0,
0,0432	459	0 0 3	0 0 3	0 3 0	3 0 0	1 2 0, 2 2 0; resp.
0,0538	510	0 3 2	3 0 2	0 2 3	2 3 0	2 2 1, 4 2 1; resp.
0,0172	180	1 2 0	2 1 0	1 0 2	0 2 1	0 3 2, 2 3 2; resp.
0,0530	537	1 1 3	1 1 3	1 3 1	3 1 1	1 2 3, 2 2 3, 4 2 3;
0,0628	639	1 2 3	2 1 3	1 3 2	3 2 1	lassen sich ein-
0,0306	312	2 2 0	2 2 0	2 0 2	0 2 2	ordnen in vier
0,0361	363	2 2 1	2 2 1	2 1 2	1 2 2	senkrecht zum
0,0700	686	2 3 2	3 2 2	2 2 3	2 3 2	Hauptspektrum
0,0768	771	2 2 3	2 2 3	2 3 2	3 2 2	stehenden Linien.
0,1447	1400	2 6 0	6 2 0	2 0 6	0 6 2	
0,0450	447	3 0 1	0 3 1	3 1 0	1 0 3	
0,0713	702	3 3 0	3 3 0	3 0 3	0 3 3	
0,1265	1246	3 5 0	5 3 0	3 0 5	0 5 3	
0,0731	738	4 1 0	1 4 0	4 0 1	0 1 4	
0,0790	789	4 1 1	1 4 1	4 1 1	1 1 4	
0,0893	891	4 2 1	2 4 1	4 1 2	1 2 4	
0,1053	1044	4 2 2	2 4 2	4 2 2	2 2 4	
0,1290	1299	4 2 3	2 4 3	4 3 2	3 2 4	
0,1454	1452	4 4 2	4 4 2	4 2 4	2 4 4	
0,1973	1979	4 0 5	0 4 5	4 5 0	5 0 4	

$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ (gem.)	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ (ber.)	Kristallograph. Indizes	Linkskoordinaten-Indizes, wenn $b = X$	$a = X$	$c = X$	Anmerkungen
0,0191	0,0204	0 0 2	0 0 2	0 2 0	2 0 0	
0,0360	380	2 0 2	0 2 2	2 2 0	2 0 2	
0,0605	600	3 0 2	0 3 2	3 2 0	2 0 3	Die Punkte 0 0 2, 0 1 2, 0 2 2, 0 3 2, 0 4 2; resp. 0 0 4, 0 1 4, 0 2 4, 0 3 4, 0 4 4; resp. 2 0 4, 2 1 4, 2 2 4, 2 3 4; lassen sich einordnen in drei senkrecht zum Hauptspektrum stehenden Linien.
0,0819	816	0 0 4	0 0 4	0 4 0	4 0 0	
0,1484	1451	2 0 5	0 2 5	2 5 0	5 0 2	
0,1976	1979	4 0 5	0 4 5	4 5 0	5 0 4	
0,0226	238	0 1 2	1 0 2	0 2 1	2 1 0	
0,0405	414	2 1 2	1 2 2	2 2 1	2 1 2	
0,0507	493	0 1 3	1 0 3	0 3 1	3 1 0	
0,0853	850	0 1 4	1 0 4	0 4 1	4 1 0	
0,1020	1026	2 1 4	1 2 4	2 4 1	4 1 2	
0,0330	340	0 2 2	2 0 2	0 2 2	2 2 0	
0,0776	771	2 2 3	2 2 3	2 3 2	3 2 2	
0,0955	952	0 2 4	2 0 4	0 4 2	4 2 0	
0,1118	1128	2 2 4	2 2 4	2 4 2	4 2 2	
0,0527	510	0 3 2	3 0 2	0 2 3	2 3 0	
0,0775	765	0 3 3	3 0 3	0 3 3	3 3 0	
0,1135	1122	0 3 4	3 0 4	0 4 3	4 3 0	
0,1298	1298	2 3 4	3 2 4	2 4 3	4 3 2	
0,0609	595	0 4 1	4 0 1	0 1 4	1 4 0	
0,0745	748	0 4 2	4 0 2	0 2 4	2 4 0	
0,1367	1360	0 4 4	4 0 4	0 4 4	4 4 0	
0,1425	1428	0 6 2	6 0 2	0 2 6	2 6 0	
0,1688	1683	0 6 3	6 0 3	0 3 6	3 6 0	
0,1823	1824	3 6 2	6 3 2	3 2 6	2 6 3	
0,1971	1979	4 6 1	6 4 1	4 1 6	1 6 4	
0,0075	0,0078	1 1 0	1 1 0	1 0 1	0 1 1	
0,0177	176	2 0 0	0 2 0	2 0 0	0 0 2	
0,0297	306	0 3 0	3 0 0	0 0 3	0 3 0	
0,0524	532	3 2 0	2 3 0	3 0 2	0 2 3	
0,0716	720	2 4 0	4 2 0	2 0 4	0 4 2	
0,0883	894	1 5 0	5 1 0	1 0 5	0 5 1	
0,1032	1026	2 5 0	5 2 0	2 0 5	0 5 2	
0,1417	1406	5 3 0	3 5 0	5 0 3	0 3 5	
0,1753	1720	6 2 0	2 6 0	6 0 2	0 2 6	

Zunächst zeigen diese Indizes, daß das zugrunde liegende Raumgitter das einfach rhombische ist. Eine Prüfung nach den Wyckoffschen Tabellen (diese *Zeitschrift* Band **61**, 431 [1925]) ergibt weiter, daß die auftretende Indizes sich nur vertragen mit den Raumsystemen:

$$C_{2v}^{1};\ V^{1};\ V^{2};\ V_{h}^{1}.$$

Von diesen hat aber nur das letzte 8 äquivalente Plätze pro Elementarzelle; es darf also wohl der Schluß gezogen werden, daß das Trimethylentrinitramin zum Raumsystem V_h^1 gehört. Die Wände der Elementarzelle sind dann Spiegelebenen und drei weitere Spiegelebenen teilen die Zelle in 8 kongruente Parallelepipede auf. Es drängt sich darnach die Vorstellung auf, daß sich in diesen Teilzellen (Dimensionen: 5,82 Å; 6,62 Å; 5,40 Å) je ein Molekül vorfindet.

Herrn Professor F. M. Jaeger gestatte ich mir, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die Genehmigung zur Benutzung der Röntgenapparatur seines Institutes.

Eingegangen den 6. Mai 1926.

IX. Beobachtungen zur rhythmischen Kristallisation von Kalialaun.

Von

K. Hrynakowski in Poznań.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Kalialaun können wir unter gewissen Bedingungen beschleunigen. Zu diesem Zweck bringen wir den Kristall an die Grenze einer gesättigten und einer diese unterschichtenden übersättigten Lösung, die sich in einem Gefäß befindet, das wir von unten her erwärmen. Durch entsprechende Wahl der Übersättigung können wir ein beschleunigtes Wachsen der in der übersättigten Lösung befindlichen unteren Hälfte des Kristalls hervorrufen.

Die auf diese Weise hervorgerufene Kristallisation erlaubt uns das Wachstum des Kristalls in Bedingungen des metastabilen Gleichgewichts durchzuführen. Infolge beschleunigter Diffusion sind die neuentstehenden Schichten anders aufgebaut als die, die sich im stabilen Gleichgewicht bilden. Zu unseren Versuchen benutzten wir ungefähr um 15—20% übersättigte Lösungen, und kristallisierten in einer Temperatur von 25°—30°.

Innerhalb 8—10 Stunden erhielten wir auf dem Kristall an den Rändern der Flächen entlang neue Schichten, die sich regelmäßig auf der ganzen unteren, in der übersättigten Lösung eingetauchten Hälfte des Kristalls gebildet haben. Die Flächen der oberen Hälfte blieben unverändert.

Der Kristall,[1]) den wir in der Fig. 1 abbilden, hatte ein Gewicht von 105 gr. Die Länge der Kanten betrug 49—50 mm. Die neugebildeten

---

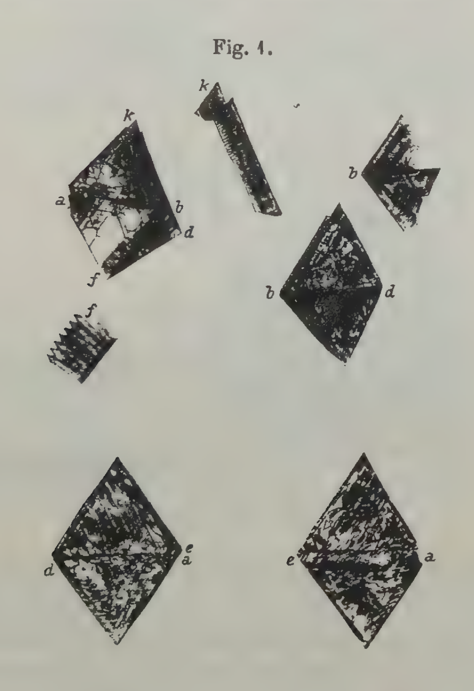
1) Die Kristalle, die zu obigen Versuchen dienten, wurden in der Sitzung der polnischen chemischen Gesellschaft der Abteilung Poznań am 11. XII. 1925 vorgeführt. — Nach Abfassung dieser Arbeit fanden wir im Chem. Zentralblatt 1926, S. 1355 ein Referat über die Arbeit von E. S. Hedges u. J. E. Myers (Journ. chem. Soc. London **127**, 2432—2434 (1925) in der die Erscheinung der rhythmischen Kristallisation ebenfalls beschrieben wurde. Doch sind die Untersuchungen dieser Autoren nach einer anderen Methode und mit anderem Material ausgeführt worden.

Schichten hatten eine Breite von 6—7 mm. Ihre Länge entsprach der Länge der ursprünglichen Kanten. Wie ersichtlich, bilden die Flächen *k*, *f*, *b*, Schichten, die anders gebildet sind, als die ursprünglichen Flächen des Kristalls. Beim neugebildeten Teil fehlt die Oberflächenmembran.

Bei der Untersuchung der Außenseite dieser Schicht, beobachten wir den Einfluß von Diffusionsströmen auf die Kristallisation.

Auf den neuentstandenen Flächen bemerken wir deutlich die Richtung des Wachsens, die senkrecht zu den Kanten verläuft. Wenn wir außer-

Fig. 1.



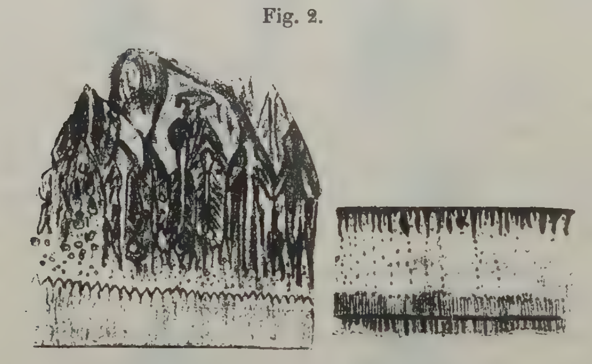
dem die neuentstandenen Flächen unter dem Mikroskop messen, beobachten wir ein rhythmisches Wachsen von den Kanten aus nach dem Inneren zu. Bei der Untersuchung dieser neuentstandenen Flächen sehen wir, daß sie, in einem bestimmten Abstande von den Kanten, aus zu einander parallel gelagerten Lamellen aufgebaut sind (a). Weiter folgt gewissermaßen eine Übergangsschicht. Sie ist mit einer Schicht verbunden, die eine Art von Vakuolen enthält, von denen eine die Fig. 2 darstellt. Die am weitesten von der Kante entlegene Schicht zeigt einen am meisten komplizierten Bau. Wir sehen außer federartigen Lamellen und Vakuolen, die senkrecht zur Kante gelagert sind, einen deutlich geformten Typ von birnenförmigen Pulsationsvakuolen, die eigene Wände, eine Öffnung im verengten Teile und kleine Luftblasen aufweisen. Diese

birnenförmigen Gebilde sind so gerichtet, daß die Richtung der längeren Achse senkrecht zur Kante verläuft. Die sich in ihrem Innern befindlichen Vakuolen, zeugen, daß Luft aus der Lösung aufgenommen wurde. Die Richtung der Vakuolen zeigt an, daß es Pulsationsgebilde sind.

Es ist anzunehmen, daß sie sich nur in übersättigten Lösungen bilden da sie wahrscheinlich zum Ausgleich des Übersättigungsüberschusse dienen, bzw. zur Beschleunigung der Diffusionsströme. Eines solcher Gebilde, das besonders gut geformt ist, sehen wir im oberen Teil der Fig. 2.

Die neugebildete Fläche ist nicht einheitlich, sie ist wie aus dünnen Blättern zusammengesetzt, die aufeinander gelagert sind. Das obere Blatt ist stellenweise unterbrochen, so daß man den anders geformten Bau

Fig. 2.



des unteren Blattes beobachten kann. Das untere Blatt ist in Fig. 2 d abgebildet.

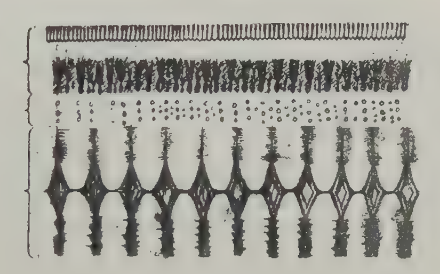
Ein ungefähres allgemeines Bild des Baues der Flächen zeigt Fig. 3. Die Zeichnung ist nur schematisch, weil wir eine photographische Abbildung, die frei von Mängeln wäre, aus technischen Schwierigkeiten nicht ausführen konnten.

Wir haben folgende Regelmäßigkeit im Flächenaufbau des Kristalls bei einer Kristallisation im metastabilen Zustande festgestellt. Die metastabile Schicht fängt an von den Kanten aus zu wachsen. Sie bildet sich aus einer Reihe von Schichten, die auf ein und derselben Fläche in folgender Reihenfolge (in Fig. 3 von oben nach unten) liegen. Gleich an der Kante bildet sich eine Schicht, die aus parallel zueinander und senkrecht zur Kante gelagerten einfachen Furchen besteht und die durch Diffussionsströme gebildet sind. Darauf folgt eine Schicht mit Vakuolen ohne jegliche Orientation in der Lagerung. Weiter sehen wir eine Schicht, die aus senkrecht zur Kante gelagerten Dendriten besteht. So-

dann folgt eine Schicht, die aus in derselben Richtung gelagerten Vakuolen besteht, schließlich eine Schicht, die sozusagen aus Dipolen besteht, die ebenfalls senkrecht zur Achse verlaufen.

Die oben beschriebene Reihe der sich auf ein und derselben Fläche bildenden Schichten, die wir als Kristallisationsetappen im metastabilen Zustande ansehen können, läßt sich nicht immer in derselben Weise

Fig. 3.



feststellen. Das Vorhandensein der Vakuolen, Dendriten und Dipolen ist aber in allen Fällen festgestellt worden.

Es wurde gleichzeitig auf Grund von Messungen festgestellt, daß die Breiten der verschiedenen Schichten im bestimmten Verhältnis zueinander stehen, das man durch folgende Reihe ausdrücken kann:

$$\frac{1}{2^5} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{2^4} : \frac{1}{2^3} .$$

Wir können also daraus folgern, daß bei der Kristallisation einer Lösung des gewöhnlichen Alauns im metastabilen Zustande der Aufbau der Flächen sich rhythmisch vollzieht.

Eingegangen den 3. Mai 1926.

X. Über zwei neue Persistenzwerte.

Von

L. Tokody in Budapest.

Die neuere Richtung der kristallographischen Untersuchungen bezweckt die Aufklärung der inneren Struktur der kristallisierten Körper, sowie die Bestimmung ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften. Die beschreibenden morphologischen Forschungen werden somit mehr oder weniger in den Hintergrund gedrängt, obwohl deren Wichtigkeit auch die in der neueren Richtung schreitenden Forscher nicht ableugnen. Die innere Struktur und die chemisch-physikalischen Eigenschaften stehen zweifellos mit der äußeren Form im engen Zusammenhang. Letztere ist die Folge der ersteren. Jener Umstand, daß neuerlich gegenüber den morphologischen Beobachtungen besonders die röntgenologischen Untersuchungen das Interesse der Forscher so weitgehend beanspruchen, findet seine Erklärung in deren unvergleichbar befruchtendem Einfluß auf das Gesamtgebiet der Mineralogie.

Die goniometrischen Untersuchungen hatten die Beobachtungen der Kristallformen zum Ziele. Die Anzahl solcher Arbeiten, deren Bestrebung außer der Formenbestimmung auch die Feststellung der allgemeinen Gesetze der Formenentwicklung gewesen war, ist sehr gering. Aber auch in dieser Richtung wurden Forschungen eingeleitet, was die Arbeiten von E. v. Fedorow und V. Goldschmidt beweisen.

In letzter Zeit teilte P. Niggli rein morphologische Untersuchungen zur Ableitung der Gesetzmäßigkeiten in der Formenentwicklung mit[1]. Sein Verfahren gründet sich auf statistischen Angaben. Zur Demonstration seines Gedankenganges diente die Morphologie des rhombischen Schwefels. Aus der Statistik der Formen bestimmt Niggli die Grundform und die Hauptzone, aus welchen durch Hinzutreten und sukzessive Ausbildung neuerer Formen und Zonen die höchst entwickelten Kombinationen zustande kommen. Die Bestimmung der Zonen verschiedener Ordnung macht es leicht verständlich, auf welche Weise die (durch in wachsender Zahl auftretenden Formen erzeugte) Reihenfolge der neueren Zonen zu Kombinationen höchster Ordnung führt. Dieses Ziel wird — wie erwähnt — mit Benützung statistischer Angaben, durch zwei Daten er-

[1] P. Niggli, Kristallisation und Morphologie des rhomb. Schwefels. Diese Zeitschrift 58, 490—521 (1923).

reicht, nämlich: durch Benutzung der in Prozenten ausgedrückten Werte der kombinatorischen und Fundortpersistenz. Der Wert P der kombinatorischen Persistenz zeigt uns, wievielmal irgendeine Form an sämtlichen bekannten Kombinationen auftritt. Der Wert F der Fundortpersistenz gibt an, in wieviel Fällen unter 100 Fundorten eine Form erscheint. — Betreffs näherer Details der Nigglischen Untersuchungen, der Begründung seiner Ableitungen in bezug auf den Zusammenhang mit der inneren Struktur, sei auf die Originalmitteilung hingewiesen.

Im Sinne der Nigglischen Ausführungen beschäftigte sich Parker mit der Morphologie des Anatas[1]) und neuerlich bearbeitete der Verfasser von demselben Gesichtspunkte aus die ungarischen Cerussite[2]).

Die Persistenzwerte können aber auch auf Zwillingskristalle übertragen werden, und zwar nicht nur in der Form der kombinatorischen und Fundortpersistenz, sondern auch zur Feststellung einer Persistenz der Zwillingsbildung.

Über die Verhältnisse der Zwillingsbildungen eines Minerals soll uns eine neue Persistenz Aufschluß geben, und zwar der Zwillingspersistenzwert.

Es gibt Mineralien, welche keine Zwillinge bilden und es gibt solche, welche in Zwillingen nach ein, zwei, drei eventuell mehreren Gesetzen auftreten, dementsprechend lassen sich zwei Werte der Zwillingspersistenz unterscheiden.

Der eine Wert soll anzeigen, wie groß die Neigung zur Zwillingsbildung eines Minerals ist. Dessen Bestimmung geschieht derart, daß wir die Anzahl der Zwillinge sämtlicher beobachteten Kombinationen prozentuell ausdrücken. Dieser Wert möge durch H (Häufigkeit) bezeichnet werden. Der numerische Wert von H variiert zwischen 0—100%. Beim Antimonit, Realgar, Anatas, Azurit, Vesuvian, Cölestin wird der H-Wert gleich 0 sein — da diese keine Zwillinge formen.

Es gibt Mineralien, deren Hang zur Zwillingsbildung sehr gering ist, wie z. B. Granat und Topas. Bei diesen besitzt H einen kleinen Wert.

Ein mittlerer Wert von H wird von Hemimorphit, Desmin, Titanit, Whewelit erreicht.

Hingegen werden sich bei einigen Mineralien große Werte von H ergeben, wie dies z. B. an dem Quarz, Kalcit, Cerussit, Feldspat zu beobachten ist. An den Kristallen dieser Mineralien kann man fast immer Individuen in Zwillingsstellung beobachten.

1) R. L. Parker, Zur Kristallographie von Anatas und Rutil. Diese Zeitschr. **58**, 522—582 (1923).

2) L. Tokody, Kristallographische Monographie der ungarischen Cerussite. Diese Zeitschr. **63**, 385—456 (1926).

Ein zweiter Wert der Zwillingspersistenz läßt sich bei Kristallen jener Mineralien einführen, welche Zwillingsbildungen nach zweien oder mehreren Zwillingsgesetzen aufweisen können. Dieser Wert der Zwillingspersistenz soll durch *W* (Wichtigkeit) bezeichnet werden, er dient zur Entscheidung der Frage, welches von zweien oder mehreren Zwillingsgesetzen wichtiger, d. h. höherer Ordnung ist.

Zur Entscheidung der Wichtigkeit der Zwillingsgesetze führt V. Goldschmidt folgende Bestimmungen an[1]). Nach V. Goldschmidt wäre auf die Bestimmung der Deckzonen Gewicht zu legen. Unter Deckzone wird jene Zone oder werden jene Zonen verstanden, welche sowohl den Kristallindividuen in Grundstellung (Normalstellung), wie denen in Zwillingsstellung gemeinsam sind. Die Projektionspunkte gemeinschaftlicher Formen der Deckzone sind die Deckpunkte. Von zwei oder mehr Zwillingsgesetzen ist jenes das wichtigere, d. h. von höherer Ordnung, bei welchem mehrere Deckzonen, bzw. mehrere zu charakterischen Formen gehörende Deckpunkte auftreten. So bildet z. B. der Cerussit nach zwei Gesetzen Zwillingskristalle, und zwar nach $m\{110\}$ und $r\{130\}$. Von diesen Zwillingsgesetzen ist nach V. Goldschmidt dasjenige nach $m\{110\}$ wichtiger. Bei den Zwillingen nach $m\{110\}$ ist nämlich die Zone $[cmp = 001:110:111]$ die absolute Deckzone, bei jenen nach $r\{130\}$ aber die Zone $[cr = 001:130]$.

Auch mit der Benutzung des Wertes *W* der Zwillingspersistenz kann über die Wichtigkeit, d. h. höhere Ordnung der Zwillingsgesetze entschieden werden. — Es wird die Anzahl der Zwillingskristalle sämtlicher beobachteten Kombinationen festgestellt; nachher bestimmen wir, wie viele von diesen nach demselben Zwillingsgesetze gebaut sind. Von den Zwillingsgesetzen ist jenes das wichtigere, nach welchem die größere Zahl der Zwillingskristalle gebildet ist. Die Zahlenwerte werden in Prozenten ausgedrückt. Um bei dem vorigen Beispiel zu bleiben, können bei den ungarischen Cerussiten, die nach $m\{110\}$ entwickelten Zwillinge fast an sämtlichen Fundorten nachgewiesen werden, während Zwillinge nach $r\{130\}$ nur an Kristallen von insgesamt drei Fundorten zu beobachten waren. — Die auf den Wert *W* gegründeten Ergebnisse stehen mit den Angaben von V. Goldschmidt in sehr gutem Einklang.

Der Korund bildet Zwillinge nach $r\{10\bar{1}1\}$ und $c\{0001\}$. Ein Überblick der in Goldschmidt, Atlas der Krystallformen mitgeteilten Kombinationen führt uns zur Überzeugung, daß Zwillinge nach $r\{10\bar{1}1\}$ viel häufiger sind, als solche nach $c\{0001\}$. Dem *W*-Werte nach ist somit das

1) V. Goldschmidt, Zur Theorie u. Diskussion der Viellinge. Neues Jahrb. f. Min. usw. Beil.-B. **15**, 562—593 (1902). — Über Rangordnung der Zwillingsgesetze. Beiträge zur Kryst. u. Min. **1**, 79—86 (1914).

Zwillingsgesetz nach $r\{10\bar{1}1\}$ wichtiger, als jenes nach $c\{0001\}$, worauf übrigens schon G. Melczer[1]) und V. Goldschmidt[2]) hingewiesen hatten.

Im Falle des Eisenglanzes bezeichnet der W-Wert umgekehrt das Zwillingsgesetz nach $c\{0001\}$ wichtiger, als jenes nach $r\{10\bar{1}1\}$.

In V. Goldschmidt, Atlas der Krystallformen befinden sich mehr als 2500 Figuren des Kalcits, unter welchen auf Grund der W-Werte die Zwillinge nach $-\frac{1}{2}R$ die häufigeren sind, nachher folgen jene nach $c\{0001\}$, so daß das Zwillingsgesetz nach $-\frac{1}{2}R$ das wichtigste ist.

Der Chabasit bildet Zwillinge nach $r\{10\bar{1}1\}$ und $c\{0001\}$. Die W-Werte bezeichnen das Zwillingsgesetz nach $c\{0001\}$ als das von höherer Ordnung.

Die monoklinen Pyroxene bilden nach drei Gesetzen Zwillinge, und zwar nach $a\{100\}$, $y\{101\}$ und $w\{\bar{1}22\}$. In Berücksichtigung von zirka 600 Kombinationen ist auf Grund der W-Werte das Zwillingsgesetz nach $a\{100\}$ wichtiger, als jenes nach $y\{101\}$ und dieses wieder höherer Ordnung, als jenes nach $w\{\bar{1}22\}$.

Mittels der Nigglischen Persistenzwerte und deren Ergänzung durch die Zwillingspersistenzwerte können wir unter den Kristallformen eines Minerals jene bestimmen, welche häufig, weniger häufig oder nur selten in Kombinationen auftreten; wir können die Grundform eines Minerals aufstellen und davon die zusammengesetztesten Kombinationen ableiten; wir können uns ein Bild über die Entwicklung der verschiedenen Zonen, ferner über die Häufigkeit der an einzelnen Fundorten auftretenden Formen verschaffen, wir können den Grad der Neigung zur Zwillingsbildung angeben und entscheiden, welches von zwei oder mehreren Zwillingsgesetzen höherer Ordnung ist.

Alle diese Angaben befördern in großem Maße die morphologischen Untersuchungen irgendeines Minerals. Weitere Untersuchungen hätten nun den Grund zu erforschen, warum sich an einem Mineral immer eine bestimmte Zone herrschend ausbildet und warum sich in dieser Zone immer eine oder zwei dominierende Gleichgewichtsformen entwickeln. Wünschenswert bliebe die Bestimmung jener Umstände, deren Zusammenwirken jene Kombinationen und Typen eines Minerals an gewissen Fundorten hervorruft, welche für die Kristalle jenes Fundortes charakteristisch sind, und es wäre der Zusammenhang zwischen gleichen oder übereinstimmenden Entwicklungstypen von Kristallen anderer Fundorte zu ergründen.

Budapest, Min.-geol. Institut d. Techn. Hochschule.

Eingegangen den 14. Juni 1926.

1) G. Melczer, Adatok a korund kristálytani és optikai ismeretéhez. Math. és term. tud. Ért. 1901. S. 482. Diese Zeitschr. **35**, 571 (1905).

2) V. Goldschmidt-A. Nies, Über Korund. Neues Jahrb. f. Min. usw. 97—113 (1908).

XI. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

1. R. J. Havighurst (Cambridge, U. S. A.): **Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten einiger Alkali- und Ammoniumhalogenide.**

Man findet in der Literatur sich widersprechende Wertangaben für die Gitterkonstante insbesondere der Rubidiumhalogenide. Es scheint wahrscheinlich, daß viele der Bestimmungen an nicht genügend reinem Material gemacht worden sind. Die Kaliumhalogenide sind in jedem Verhältnis mit den entsprechenden Rubidiumsalzen mischbar und kommen sehr oft als Verunreinigung vor. Wenn ein Kaliumsalz in fester Lösung in einem Rubidiumsalz vorkommt, wird die Gitterkonstante des letzteren herabgesetzt. Messungen, die kürzlich veröffentlicht wurden[1]) und in den »Internationalen Kritischen Tabellen« zu finden sind, geben befriedigendere Werte für die Gitterkonstante der Rubidiumsalze als die gewöhnlich verwendeten. Es erscheint wünschenswert, daß diese Daten einer weiteren Öffentlichkeit zugänglich gemacht würden.

Diese Bestimmungen wurden nach der Debye-Scherrer-Methode gemacht und die Filme wurden kalibriert nach dem Interferenzbild von $NaCl$, welches mit der zu untersuchenden Substanz vermischt wurde. Um die Reinheit jeder Probe festzustellen, wurden chemische Analysen gemacht und im Originalartikel veröffentlicht. In Tabelle I sind unsere Werte der Gitterkonstanten für verschiedene Alkali- und Ammoniumhalogenide zusammen mit den errechneten Dichten gegeben, welche mit den experimentellen Dichtebestimmungen von Baxter und Wallace[2]) bei 25° C verglichen sind.

Tabelle I.

	a Unsere Werte	Dichte	
		Unsere Werte	Baxter
$NaCl$	5,628 Å	2,161	2,161
KCl	6,280	1,984	1,987
KBr	6,578	2,755	2,749
KJ	7,052	3,120	3,123
$RbCl$	6,571	2,808	2,798
$RbBr$	6,868	3,364	3,349
RbJ	7,325	3,561	3,550
$CsCl$	4,110	3,993	3,974
NH_4Cl	3,866	1,526	
NH_4Br	4,047	2,436	
NH_4J	7,244	2,513	

Eingegangen den 14. Juli 1926.

1) Havighurst, Mack und Blake, Journ. Am. Chem. Soc. **46**, 2368 (1924).
2) Baxter und Wallace, Journ. Am. Chem. Soc. **38**, 259 (1916).

XII. Auszüge.

Besprechungen von **P. Niggli** und **K. Faesy**.

Aromatische Kohlenstoffverbindungen mit einem Benzolringe.

A. Abkömmlinge des Benzols.

Benzol, C_6H_6.

Über die Struktur dieser Verbindung handeln die Arbeiten von W. H. Bragg (Proc. Royal Soc. London **34** [1921], B. Broomé (Phys. Zeitschr. **24**, 124 bis 130 [1923] und diese Zeitschr. **62** [1925]), J. Beckenkamp (Zeitschr. f. anorg. Chemie **137**, 249—274 und ebenda **139**, 220—232 [1924]), H. Mark (Ber. der Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1820—1827 [1924]), W. Schneefuß (Dissertation, Berlin [1924]).

In der letztgenannten Arbeit finden sich außerdem Strukturbestimmungen von

Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 und **Hexabrombenzol,** C_6Br_6.

(Siehe darüber auch H. Mark, loc. cit.)

Unter Annahme, daß die Struktur von Benzol und einiger seiner Derivate ähnlich ist derjenigen von Graphit, berechnete M. L. Huggins (Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 264—278 [1923]) aus kristallographischen Daten die Dimensionen der entsprechenden Hexagone.

N. A. Puschin und J. V. Grebenschtschikow (Zeitschr. f. phys. Chem. **113**, 57—78 [1924]) bestimmten für eine Anzahl organischer Substanzen die Kristallisationstemperatur bei hohen Drucken unter Anwendung der pyrometrischen Methode: es wurde die Kristallisationstemperatur bei gleichbleibendem Drucke durch den Haltepunkt im Gange des Pyrometers festgestellt.

Für Benzol sind die Koordinaten p, t schon mehrere Male bestimmt worden; G. Tamman (Kristallisieren und Schmelzen, 1903) ging dabei bis 3270 kg/qcm und P. W. Bridgman (Phys. Rev. **3**, 153—203 [1914]) bis 12 260 kg/qcm. Dem letzteren gelang es in den Grenzen 99—201,6° und 11 840—12 260 kg/qcm die Existenz einer zweiten Modifikation des Benzols zu beweisen. Von Richards (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 2019 [1919]) wird die Kristallisationstemperatur gut gereinigten Benzols zu 5,496° angegeben, das von Puschin und Grebenschtschikow untersuchte Präparat kristallisierte bei 5,45°. In nachstehender Tabelle sind die graphisch interpolierten Werte für verschiedene Drucke mit den von Tammann und Bridgman erhaltenen Resultaten zusammengestellt.

Graphisch interpoliert.

p	t^0			dt/dp
kg/qcm	Puschin u. Grebensch.	Tammann	Bridgman	Puschin u. Grebensch.
1	5,45	5,43	5,43	0,0285
500	17,8			
1000	30,2	31,6	32,5	0,0248
1500	42,6			
2000	53,7	54,0	56,5	0,0212
2500	63,8			
3000	73,6	72,7	77,7	0,0196
3500	83,4	80,7	87,2	
4000	93,2		96,6	0,0185[1])

Unter Mitwirkung von G. Masarowitsch und von M. Čiotti untersuchte N. A. Puschin (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**, 1366 [1914] und Zeitschr. f. physik. Chem. **118**, 447—459 [1925]) die Einwirkung des Druckes auf das Gleichgewicht im System Urethan-Benzol. (Die Kristallisationstemperaturen von Urethan bei hohen Drucken sind in diesen Auszügen **63**, S. 597 angegeben.) Bei Atmosphärendruck liegt das Eutektikum in der Nähe des reinen Benzols; es entspricht der Konzentration von 4,4 Gewichtsprozent Urethan und der Temperatur von 4,2°. Die Kristallisationsverhältnisse von vier Mischungen von Urethan und Benzol mit einer Urethankonzentration von 9,0, 27,5, 43,2 und 58,2 Gewichtsprozent wurden bestimmt; die aus den Resultaten graphisch interpolierten Konstanten für die eutektische Mischung von Urethan mit Benzol sind in nachstehender Tabelle angeführt.

p kg/cm²	t^0	dt/dp
1	4,2	—
500	15,1	0,0220
1000	26,2	0,0217
1500	36,8	0,0153
2000	41,5	0,0087
2500	45,5	0,0086
3000	50,1	0,0093
3500	54,8	0,0088
4000	59,0	—

Eine Diskussion der Analyse der Abkühlungskurven ergab, daß sich in allen untersuchten Mischungen, bei höheren Drucken, in der Periode der Anfangskristallisation aus der Schmelze Benzolkristalle ausscheiden, daß sich folglich die eutektische Zusammensetzung mit dem Druck verschiebt. Auf Grund der erhaltenen Daten wurden Konzentrationsdiagramme für verschiedene Drucke konstruiert, die zwar keine große Genauigkeit beanspruchen können, jedoch deutlich zeigen, daß sich die Konzentration der eutektischen Mischung bei Druckerhöhung erheblich ändert, der eutektische Punkt verschiebt sich in der Richtung des Urethans, d. h. in der Richtung der Komponente mit der kleineren Derivation dt/dp, wie es die Theorie erfordert. Aus den Diagrammen ist ersichtlich, daß bei einem Druck von 2550 kg/cm²

1) Berechnet nach den Daten von Bridgman.

der eutektische Punkt einer Urethankonzentration von 52%, bei 3550 kg/cm² von 69%, bei 3750 kg/cm² von 74%, bei 4050 kg/cm² von 80% entspricht.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$.

P. W. Bridgman (loc. cit. bei Benzol) gibt folgende Daten für Schmelztemperatur und Volumveränderung beim Schmelzen dieser Verbindung an:

Druck kg/cm²	Temperatur C°	ΔV cm³/g	Kristallisationswärme kgm/g
1	5,6°	0,08136	9,60
1000	27,2	7326	9,26
2000	48,1	6639	9,01
3000	68,3	6052	8,84
4000	87,6	5552	8,71
5000	105,5	5172	8,64
6000	122,3	4885	8,63
7000	138,1	4641	8,64
8000	153,8	4415	8,62
9000	169,3	4210	8,60
10000	184,5	4028	8,53
11000	198,6	3864	8,47

Eine zweite Modifikation wurde im untersuchten Temperatur- und Druckbereich nicht gefunden.

Kalorimetrische Daten einiger Nitroderivate des Benzols finden sich in W. E. Garner und C. L. Abernethy (Proceed. R. Soc. of London A **99**, 213—235 [1921]).

***m*-Jodnitrobenzol,** $C_6H_4J(NO_2)$.

An einem sorgfältig gereinigten Präparat hatte M. Hasselblatt im Jahre 1913 (Zeitschr. f. physik. Chem. **83**, 12) die Kristallisationsgeschwindigkeit bei gewöhnlichem Druck zu 122 mm/min bestimmt. An demselben Präparat ermittelte er im Jahre 1921 die Abhängigkeit der K.G. vom äußeren Druck (Zeitschr. f. anorg. Chem. **119**, 324—352). Es erwies sich jedoch, daß sich das Präparat, wohl infolge seiner Lichtempfindlichkeit, inzwischen verändert hatte, denn seine maximale K.G. betrug nur noch 100 mm/min bei 1 kg/cm². Bei Druckerhöhung fällt sie, und zwar auf 71 mm/min bei 1000 kg/cm².

1,3-Dinitro-2-Jodbenzol, $C_6H_3(NO_2)_2J$.

Eine ausführliche kristallographische Beschreibung dieser Verbindung stammt von Maria De Angelis (Atti della Soc. italiana di sc. nat. **59**, 149—160 [1920]). Die Substanz kristallisiert monoklin-holoedrisch mit $a:b:c = 1{,}8501 : 1 : 0{,}8701$; $\beta = 130° 39'$. Beobachtete Formen: {100}, {001}, {110}, {210}, {$\bar{2}$01}, {$\bar{1}$11}. Aus Äther-Alkohol erhält man bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels flächenarme, nach {$\bar{2}$01} abgeplattete Tafeln der Kombination {001}, {110}, {$\bar{2}$01}. Formenreichere Kristalle scheiden sich aus Essigäther aus; ihr Habitus ist variabel, öfters sind sie kurz-prismatisch ausgebildet. Ihre Farbe ist intensiv gelb. Spaltbarkeit ist nicht vorhanden. Winkelmessungen ergaben folgende Werte:

	Beobachtet Grenzwerte	Mittel	Berechnet
100 : 110	54° 18′—54° 48′	54° 32′	*
$\bar{1}$00 : $\bar{2}$01	69 3 —69 11	69 8	*
$\bar{2}$01 : 001	61 19 —61 39	61 31	*
110 : $\bar{1}$10	70 33 —71 3	70 44	70° 56′
110 : 1$\bar{1}$0	108 56 —109 24	109 13	109 4
210 : 100	34 53 —35 21	35 13	35 4
210 : 110	19 12 — 19 39	19 23	19 28
100 : 001	48 53 — 49 41	49 20	49 21
110 : 001	67 46 — 68 11	67 52	67 47½
$\bar{2}$01 : $\bar{1}$10	77 59 — 78 21	78 7	78 4
$\bar{2}$01 : $\bar{2}$10	73 8 — 73 11	73 9	73 3
210 : 001	57 39 — 57 47	57 43	57 47
$\bar{1}$11 : 001	47 — 47 24	47 19	47 15
$\bar{1}$11 : $\bar{1}$10	64 45 — 65 4	64 51	64 57
$\bar{1}$11 : 110	50 47 — 51 3	50 53	51 1
$\bar{1}$11 : $\bar{2}$01	50 55 — 51 18	51 4	50 54
$\bar{1}$11 : $\bar{1}\bar{1}$1	—	80 46	80 29

Die optische Achsenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Auf ($\bar{2}$01) tritt die spitze positive Mittellinie schief aus. Deutliche horizontale Bisektricendispersion, die Achsendispersion mit $\varrho < v$. An einem nach {$\bar{2}$01} tafeligen Kristall wurde in Luft der scheinbare Achsenwinkel für *Na*-Licht zu $2H = 42° 30'$ bestimmt. Aus der Dichte = 2,316 und dem Molekulargewicht = 293,964 ergibt sich das Volumen zu 126,93 und die topischen Parameter werden zu: $\chi = 8{,}6981$, $\psi = 4{,}7015$, $\omega = 4{,}0910$.

Eine zweite Modifikation der reinen Verbindung konnte aus keinem Lösungsmittel und bei keiner Temperatur erhalten werden; nur einmal gelang es, unter dem Mikroskop einen klaren Kristall zu beobachten, der ohne sich in die stabile Modifikation umzuwandeln bei 131° schmolz.

Über die kristallographischen Eigenschaften der entsprechenden Bromverbindung siehe Groth 4, 38.

De Angelis untersuchte noch folgende **Mischkristalle von Dinitro-Jodbenzol mit Dinitro-Brombenzol:**

Aus einer äquimolekularen Lösung von $C_6H_3(NO_2)_2Br$ und $C_6H_3(NO_2)_2J$ in Essigäther scheiden sich homogene Mischkristalle von zitronengelber Farbe aus. Ihre Dichte = 2,192. Die Kristallform entspricht vollkommen der des reinen Jodderivates; da jedoch alle Kristalle nach {$\bar{2}$01} tafelig ausgebildet waren, fehlten die nötigen Formen zur Bestimmung der kristallographischen Konstanten, und es mußten für die Berechnung der Winkel die Konstanten der reinen Jodverbindung benutzt werden. Die Mischkristalle zeigen die einfache Kombination {110}, {201} und {$\bar{2}$01}. Winkelmessungen ergaben:

	Grenzwerte	Mittel	Berechnet
110 : 210	19° 19′—19° 28′	19° 26′	19° 28′
210 : 2$\bar{1}$0	70 8 —70 27	70 19	70 8
1$\bar{1}$0 : 110	70 50 —70 59	70 53	70 56
$\bar{1}$10 : $\bar{2}$01	77 34 —77 50	77 40	78 4
$\bar{2}$10 : $\bar{2}$01	72 26 —72 28	72 27	73 3

Optisch verhalten sich die Kristalle analog denen der reinen Jodverbindung.

Mischung von 2 g Mol. $C_6H_3(NO_2)_2Br$ auf 1 g Mol. $C_6H_3(NO_2)_2J$.

Unter soweit erkennbar gleichen Versuchsbedingungen entsteht bald die eine, bald die andere von zwei Modifikationen.

α-Modifikation.

Monoklin-holoedrisch mit $a:b:c = 2{,}1739:1:0{,}7994$; $\beta = 49°44'$. Beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, {110}, {210}, {011}, {$\bar{4}$01}, {$\bar{2}$11}, {$\bar{2}$12}. Isomorph mit der einen Modifikation der von Artini untersuchten reinen Bromverbindung (siehe Groth 4, 38). Die Ausbildung ist entweder eine kurzprismatische oder eine tafelige nach {100}.

Winkelwerte	Beobachtet Grenzwerte	Beobachtet Mittel	Berechnet
100 : 110	58°46′—59° 4′	58°55′	*
100 : 001	49 31 —49 58	49 44	*
001 : 011	31 10 —31 39	31 23	*
010 : 110	—	30 54	31° 5′
110 : $\bar{1}$10	62 5 —62 13	62 11	62 10
210 : 100	39 42 —39 55	39 48½	39 40
210 : 001	59 55 —60 17	60 10	60 10
110 : 001	—	70 23	70 30
$\bar{4}$01 : 001	87 13 —87 30	87 22	87 29
$\bar{4}$01 : $\bar{1}$00	42 49 —43 14	43 1	42 47
$\bar{4}$01 : $\bar{2}$10	—	55 46	55 36
011 : 100	56 42 —56 53	56 47½	56 31
011 : 110	—	42 58	43 2½
011 : 210	—	40 49	40 47
$\bar{2}$11 : $\bar{2}$10	61 58 —62 42	62 17	62 10
$\bar{2}$11 : 210	—	71 10	70 55
$\bar{2}$11 : $\bar{1}$00	84 41 —84 58	84 49½	84 47
$\bar{2}$11 : $\bar{1}$10	—	55 2	54 35
$\bar{2}$11 : 010	—	51 38	51 33
$\bar{2}$11 : 011	38 38 —38 39	38 38½	38 42
$\bar{2}$11 : 401	—	53 12	53 29
$\bar{2}$11 : $\bar{2}\bar{1}$1	—	76 44	76 54
$\bar{2}$12 : 001	28 10 —28 35	28 19	28 32
$\bar{2}$12 : 010	—	69 43	69 25
$\bar{2}$12 : 011	—	21 11	21 5
$\bar{2}$12 : $\bar{2}$11	29 8 —29 29	29 17	29 8
$\bar{2}$12 : $\bar{2}\bar{1}$2	—	40 56	41 9½

Gute Spaltbarkeit nach {001}. Dichte = 2,100. Die optische Achsenebene ist parallel der Symmetrieebene. Die spitze Bisektrix steht fast senkrecht auf (001).

Von 55—60° an erleidet die α-Modifikation eine Umwandlung; es bildet sich ein etwas blasser gefärbtes, gelbes kristallines Aggregat, das bei 107 bis 110° schmilzt.

β-Modifikation.

Monoklin holoedrisch mit $a:b:c = 2{,}1927:1:0{,}8781$; $\beta = 63°56'$. Beobachtete Formen: {100}, {001}, {110}, {210}, {011}, {023}, {$\bar{2}$01}, {$\bar{8}$03}, {$\bar{4}$01}, {$\bar{2}$11}, {$\bar{2}$12}.

Aus Essigäther oder aus Äther-Alkohol scheiden sich gewöhnlich prismatische, selten nach {100} tafelige Kristalle aus.

Winkelwerte:

	Beobachtet Grenzwerte	Mittel	Berechnet
100 : 100	62° 53′—63° 22′	63° 5′	*
100 : 001	63 47 —64 9	63 56	*
001 : 011	37 59 —38 32	38 16	*
110 : $\bar{1}10$	53 28 —54 1	53 50	53° 50′
110 : 001	78 25 —78 33	78 29	78 32
210 : 100	44 24 —44 39	44 34	44 34
$\bar{4}01$: $\bar{1}00$	37 27 —37 56	37 39	37 42
$\bar{4}01$: $\bar{1}10$	69 4 —69 6	69 5	69 00
$\bar{4}01$: $\bar{2}10$	55 40 —55 45	55 42½	55 41
$\bar{8}03$: 001	61 7 —61 23	61 16	61 3
$\bar{8}03$: $\bar{4}01$	17 1 —17 17	17 9	17 19½
$\bar{8}03$: $\bar{1}10$	—	74 52	74 57½
$\bar{8}03$: $\bar{2}01$	—	12 59	13 3
$\bar{2}01$: 001	—	48 17	47 59
011 : 100	69 44 —70 2	69 55	69 49
011 : 110	44 48 —44 59	44 54	44 54
011 : 210	—	47 7	47 8
023 : 001	27 39 —27 59	27 50	27 44
023 : 100	67 2 —67 21	67 14	67 7
$\bar{2}11$: $\bar{1}00$	72 57 —73 5	73 00	73 10
$\bar{2}11$: 001	—	58 57	58 45
$\bar{2}11$: $\bar{1}10$	45 48 —46 8	46 00	46 2
$\bar{2}11$: $\bar{2}01$	39 1 —39 14	39 7½	39 10
$\bar{2}11$: $\bar{4}01$	47 54 —48 1	47 57	48 1
$\bar{2}11$: $\bar{8}03$	—	41 6	40 57
$\bar{2}11$: 011	36 57 —37 9	37 3	37 ½
$\bar{2}\bar{1}1$: 011	89 4 —89 14	89 8	89 4
$\bar{2}11$: $\bar{2}\bar{1}1$	—	78 24	78 20
$\bar{2}12$: 001	32 56 —33 4	33 00	32 56
$\bar{2}12$: $\bar{4}01$	58 —58 4	58 2	58 8
$\bar{2}12$: $\bar{2}01$	—	33 30	33 30
$\bar{2}12$: 011	—	24 55	24 48
$\bar{2}12$: 023	21 36 —21 47	21 41½	21 36
$\bar{2}12$: $\bar{2}11$	25 49 —25 54	25 52	25 48
$\bar{2}12$: $\bar{2}\bar{1}2$	—	47 25	47 22

Gute Spaltbarkeit nach {100}. Die optische Achsenebene ist (010). Die spitze Bisetrix ist fast normal zu {001}. Dichte = 2,097.

Interessant ist die Tatsache, daß in der Serie der polymorphen Mischkristalle der Dinitro-, Chlor- und Bromderivate des Benzols eine Modifikation auftritt, welche bei den Endgliedern der Reihe nicht beobachtet wird.

Wie bei der α-Modifikation, so tritt auch hier zwischen 60° und 65° eine Umwandlung ein in eine etwas heller gefärbte gelbe Form.

γ-Modifikation.

Die α- und β-Modifikationen scheinen nicht stabil zu sein, denn bei längerem

Stehenlassen der Lösungen scheidet sich eine neue γ-Modifikation aus, sie ist mit der Dinitro-Jodverbindung isomorph. Die Kristalle bilden stets Aggregate, so daß die Untersuchung unvollständig blieb.

Beobachtete Formen: $\{001\}$, $\{\bar{2}01\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}11\}$.

Winkelwerte:

	Beobachtet Grenzwerte	Beobachtet Mittel	Berechnet (mittels Konstanten des Dinitro-Jodbenzols)
$110:\bar{1}10$	70° 52′—71° 20′	71° 7′	70° 56′
$110:001$	67 42 —67 50	67 46	67 47½
$001:\bar{2}01$	62 22 —62 29	62 25	62 31
$\bar{2}01:\bar{1}10$	77 4 —77 36	77 20	78 4
$\bar{1}11:001$	—	48 1	47 15
$\bar{1}11:110$	—	51 27	51 1
$\bar{1}11:\bar{2}01$	51 17 —51 32	51 24	50 54

Der Habitus ist tafelig nach $(\bar{2}01)$. Dichte = 2,136. Die Farbe ist hell zitronengelb. Die optische Achsenebene steht senkrecht auf $\{010\}$. Die spitze positive Bisektrix tritt schief auf $(\bar{2}01)$ aus. $\varrho < v$. $2H_\alpha = 47°$ für Natrium-Licht. Deutliche horizontale Dispersion.

Auch die γ-Modifikation beginnt sich oberhalb 60° in eine neue Modifikation umzuwandeln.

Phenol, $C_6H_5(OH)$.

Daß Phenol zwei Modifikationen besitzt, hat schon G. Tammann entdeckt (Kristallisieren und Schmelzen, 308—315 [1903] und Zeitschr. physikal. Chemie **75**, 75—80 [1910]. Siehe diese Zeitschr. **54**, 512 [1915]). Die Stabilitätsbedingungen der beiden Kristallarten hat seither P. W. Bridgman untersucht (Proceed. American Ac. Arts and Sc. **51**, 55—124 [1915]). Folgende Daten werden von letzterem angegeben:

Druck kg/cm²	Temperatur	ΔV cm³/g	Umwandlungswärme kgm/g
Schmelzpunkt von I.			
1	40,87°	.0567	12, 70
500	47,5	471	11, 88
1000	53,4	395	11, 22
1500	58,7	335	10, 73
2000	63,3	280	10, 16
Umwandlung I ⇄ II			
1327	0,0°	.0593	1,139
1565	20,0	580	1,113
1803	40,0	568	1,089
2039	60,0	556	1,068
Schmelzpunkt von II.			
2000	62,1°	.0831	10, 90
3000	82,1	767	12, 28
4000	99,8	714	12, 95
5000	115,9	669	13, 40
6000	131,0	630	13, 64

Druck kg/cm²	Temperatur	ΔV cm³/g	Umwandlungswärme kgm/g
Schmelzpunkt von II.			
7000	145,2°	595	13, 76
8000	158,8	564	13, 75
9000	171,9	538	13, 74
10000	184,6	513	13, 60
11000	197,0	489	13, 34
12000	209,2	468	13, 02
Tripelpunkte.		L — I	
		.0270	10, 01
2085	64,0°	L — II	
		.0825	11, 07
		I — II	
		.0555	1,063

In der zweiten der oben genannten Arbeiten behandelt Tammann das Verzögerungsphänomen auf der I — II Kurve. Er fand, daß der Indifferenzbereich zu niedrigen Temperaturen hin sich so stark erweitert, daß die Modifikation II bei Atmosphärendruck realisiert werden kann. Zu den gleichen qualitativen Resultaten kam auch Bridgman. Er fand, daß der Indifferenzbereich bei 0° 180 kg beträgt, bei 25° — 80 kg, bei 35° — 50 kg, bei 50° — 20 kg. Tammanns I — II Umwandlungskurve erleidet bei etwa 50° eine leichte Krümmung und steigt dann oberhalb dieser Temperatur sehr steil an; Bridgmann ist der Ansicht, daß die Kurvenkrümmung von Verunreinigungen herrührt, die Resultate seiner Messungen ergeben für die Umwandlungskurve eine Gerade bis hinauf zu dem Tripelpunkt.

N. A. Puschin und J. V. Grebenschtschikow, die ebenfalls die Kristalisationstemperaturen der beiden Modifikationen des Phenols bei hohen Drucken (loc. cit. bei Benzol) ermittelten, geben nachstehende, graphisch interpolierte Werte an:

	Phenol I		Phenol II	
p kg/qcm	t_1	dt/dp	t_2	dt/dp
1	40,8	0,0129		
500	47,1	0,0120		
1000	52,8	0,0110		
1500	58,1	0,0099	50,6	0,0210
2000	62,7	0,0086	60,9	0,0195
2500			70,1	0,0186
3000			79,5	0,0173
3500			87,4	

Der Tripelpunkt entspricht den Koordinaten $p = 2200$ kg/qcm und $t = 64{,}4°$. Der Übergang der Modifikation II in die Modifikation I ist immer mit einer raschen Volumenvergrößerung verbunden. Wegen der Eigenschaft des Phenols II, starke Unterkühlungen zu zeigen, gelang es den Forschern, in einem ziemlich großen Intervalle die Kurve Flüssigkeit $\rightleftarrows$ Phenol II in ihrem metastabilen Teile (im Intervalle 2200 bis 1250 kg/qcm) zu bestimmen. Die Extrapolation der Kurve Flüssigkeit $\rightleftarrows$ Phenol II bis $p = 1$ kg/qcm ergibt für die Modifikation II unter atmosphärischem Druck eine Kristallisationstemperatur von etwa + 17°.

Para-Nitranisol, $CH_3OC_6H_4.NO_2$.

Mittels der pyrometrischen Methode bestimmten N. A. Puschin und J. V. Grebenschtschikow (loc. cit. bei Benzol) die Verschiebung der Schmelztemperatur mit dem Drucke. Die Resultate lauten:

p kg/qcm	t^0	Graphisch interpoliert p kg/qcm	t^0	dt/dp
1	52,6	1	52,6	0,0234
550	65,0	500	63,9	0,0224
750	69,4	1000	75,0	0,0213
1050	76,1	1500	85,2	0,0205
1250	80,3	2000	95,5	0,0195
1550	86,2	2500	104,7	
1750	90,1			
2050	96,2			
2250	100,6			

Bis 22500 kg/qcm können die Beziehungen zwischen Temperatur und Druck durch die Gleichung $t = 52{,}5^0 + 0{,}02365\,p - 0{,}00000113\,p^2$ ausgedrückt werden.

In einer zweiten Arbeit untersuchten die Forscher den Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht im binären System Urethan und p-Nitranisol (Zeitschr. physik. Chemie **118**, 276—294 [1925]). Die Verschiebung des eutektischen Punktes längs der Konzentrationsachse mit der Druckerhöhung erwies sich als eine bedeutende, wie es infolge des bedeuteten Unterschiedes in der Derivation $\frac{dt}{dp}$ für Urethan (siehe diese Auszüge **63**, 597) und p-Nitranisol zu erwarten war. Unter Atmosphärendruch entspricht der eutektische Punkt einer Konzentration von 36,5 Mol. % p-Nitranisol und einer Temperatur von 34,2°. (Mascarellis, Gazz. Chim. Italiana **39**, I, 280 [1909], gibt für das Eutektikum an: 36,5 Mol. % p-Nitranisol und 33,2°.) Bei Druckerhöhung tritt eine Verschiebung des Eutektikums in Richtung des Urethans ein in Übereinstimmung mit der Theorie, welche fordert, daß bei Druckerhöhung sich die Zusammensetzung der eutektischen Mischung an demjenigen Stoff bereichert, welcher die kleinere Derivation $\frac{dt}{dp}$ hat. Bei den Untersuchungen unter hohen Drucken wurde eine Mischung mit 39 Mol. % p-Nitranisol verwendet. Die Resultate gibt nachstehende Tabelle an:

Druck kg/cm²	Temperatur in Grad: der Ausscheidung der ersten Kristalle t_1	der eutektischen Kristallisation t_2	$t_1 - t_2$
1	35,0	34,2	0,8
450	?	39,4	—
1050	?	44,5	—
1550	51,6	49,0	2,6
2050	59,4	52,7	6,7
2550	78,1	57,9	20,2
3050	85,6	61,6	24,0

Auf Grund der erhaltenen Zahlen können Kurven gezogen werden, welche die eutektische Zusammensetzung annähernd angeben. Auf diese Weise ergibt es sich, daß die Konzentration des Urethans bei $p = 1550$ kg auf 64 Mol. % anwächst und bei $p = 2050$ kg auf 71 Mol. %. Diese Werte sind infolge Unterkühlung eher zu niedrig.

Guajakol (Brenzkatechinmethyläther), $C_6H_4(OH)(O.CH_3)$.

M. Hasselblatt ermittelte die Kristallisationsgeschwindigkeit dieser Verbindung in Abhängigkeit vom Druck (Zeitschr. anorg. Chemie **119**, 313—364 [1921]). Der Schmelzpunkt des durch wiederholtes Umkristallisieren aus dem Schmelzfluß gereinigten Präparates betrug 28,65°; der »wahre« Schmelzpunkt des Guajakols wurde zu 28,8° bestimmt. Die Schmelzkurve ist von W. Denecke festgestellt worden (ebenda, **108**, 1 [1919]).

Druck	Schmelzpunkt	Max. K. G.
1 kg/cm²	28,4°	6,5 mm/min
970 „	44,6	6,4 „
2000 „	60,0.	6,0 „

Einige von den **Brenzkatechinschwermetallsäuren und -salzen**, die von R. F. Weinland und Mitarbeitern hergestellt und in bezug auf ihre chemischen Verhältnisse beschrieben worden sind, hat P. J. Beger kristallographischen Untersuchungen unterzogen (Centralbl. 1920, 129—142). Die meisten dieser Verbindungen gehören zu den aromatischen Kohlenstoffverbindungen mit mehreren Benzolringen. An dieser Stelle seien bloß die Resultate wiedergegeben, welche die Untersuchung ergeben hatte am

Ammoniumsalz der Brenzkatechinmolybdänsäure,

welchem nach Weinland die Formel zukommt:

$$\left[O_2Mo\begin{matrix}\diagup O.C_6H_4.O \\ \diagdown OH\end{matrix}\right]NH_4 + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

(R. F. Weinland und F. Gaisser, Zeitschr. Anorg. Chem. **108**, 231—247 [1919] und Gaisser Diss. Tübingen 1919). Nach Beger kristallisiert das Salz rhombisch holoedrisch mit $a:b:c = 0{,}58906:1:0{,}91050$. Die von ihm untersuchten, tief schwarzrot gefärbten Kristalle zeigten zwei verschiedene Ausbildungsformen: Die einen waren schlanke Säulen mit $\{110\}$, $\{010\}$, $\{111\}$ nebst zahlreichen, teils sehr breiten vizinalen Flächen in den Zonen $[110]$ und $[1\bar{1}0]$. Die anderen waren mehr oder weniger nach $\{010\}$ tafelig ausgebildet, während die Prismen durch treppenförmige Wiederholung von Vizinal- und auch Pyramidenflächen stark verrundet erschienen. Außer den oben genannten Formen wurde an Kristallen vom 2. Habitus auch noch $\{001\}$ beobachtet, gewöhnlich an einem Ende bedeutend stärker entwickelt als am andern, sodann noch schmale, verrundete Flächen in der Zone der a-Achse.

Gemessen wurden:

$*m:m = 110:1\bar{1}0$	61°
$*m:m_1 = 110:\bar{1}10$	119
$b:m = 010:110$	59 30′
$b:q_1 = 010:0.17.20$	52 30

$b:q_2$	= 010 : 0.11.10	45° 45′
$b:q_3$	= 010 : 041	15
$c:q$	= 001 : 011	42 10
$c:q_4$	= 001 : 061	80 7
$c:o$	= 001 : 111	60 50
$o:o_2$	= 111 : $\bar{1}\bar{1}1$	121 40
*$o:o$	= 111 : $1\bar{1}1$	52 38
*$o:o_1$	= 111 : $\bar{1}11$	97 38

außerdem noch eine Reihe von Winkeln, welche die Fläche (001) mit Vizinalflächen der Zonen [110] und [$1\bar{1}0$] bildet. Aus den Winkelmessungen geht hervor, daß sich um (110) die Vizinalen dichter scharen als in der Nähe von (111) und daß die Häufigkeit der Vizinalflächen nicht abhängig ist von der Einfachheit der Indizes. Prismen- und Pyramidenflächen sind meist horizontal gestreift. Spaltbarkeit überaus vollkommen nach {010}, vollkommen nach {001}. Auf den Spaltflächen, besonders auf {010}, äußerst lebhafter Diamantglanz, auf den andern Flächen, sofern sie glatt sind, im allgemeinen starker Glasglanz. Auf dem Prisma wurden kleine Erhebungen von dolchartiger Form wahrgenommen (Ätzhügel?). Auf {010} treten sehr flache, vierflächige Ätzgrübchen auf mit rhombenförmigem Umriß. Optische Orientierung und Pleochroismus: $n_\beta = c =$ hell bräunlichgelb, $n_\gamma = b =$ tief braunrot, $n_\alpha = a =$ sehr licht strohgelb mit einem Stich ins Grünliche. Absorption: $n_\alpha < n_\beta < n_\gamma$. Für die Brechungsindizes wurden die Werte erhalten:

	Na-Licht	Lithiumlicht
n_α	1,632	1,631
n_β	1,709	1,708

Die Doppelbrechung ist sehr hoch: $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}191$; $n_\beta - n_\alpha = 0{,}077$; $n_\gamma - n_\beta = 0{,}114$. Die Achsenebene liegt ‖ (001); die erste positive Mittellinie $= b$; $2V = 81°38'$; die Dispersion ist gering: $\nu > \varrho$. Die Berechnung von n_γ ergibt $n_\gamma = 1{,}823$.

Die Verbrennungswärmen einiger **Nitroderivate des Phenols** ermittelten W. E. Garner und C. L. Abernethy (loc. cit bei Nitroderivate des Benzols).

Ammoniumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3(O.NH_4)$.

An vier auf verschiedene Weise hergestellten Exemplaren dieser Verbindung führte H. E. Merwin (Journ. Washington Ac. Sc. **9**, 429—431 [1919]) optische Untersuchungen aus. Die Kristalle gehören dem rhombischen System an. Aus Wasser kristallisieren dünne Schüppchen nach {010}; nicht rekristallisierte Exemplare erscheinen in schlanken, nach der c-Achse gestreckten Prismen; aus Ammoniumhydrat scheiden sich Körner aus. Die Resultate der Winkelmessungen zweier Prismen stimmen gut mit früheren Angaben überein (siehe H. Baumhauer, diese Zeitschr. **49**, 125 [1911]). Für die Brechungsindizes wurden mikroskopisch folgende Werte erhalten: $n_\alpha = 1{,}51_0$, $n_\beta = 1{,}87_0$, $n_\gamma = 1{,}91_0$. Die optische Orientierung ist: $n_\alpha \parallel c$, $n_\beta \parallel a$, $n_\gamma \parallel b$ für Wellenlängen größer als 541 $\mu\mu$; $n_\alpha \parallel c$, $n_\beta \parallel b$, $n_\gamma \parallel a$ für kürzere Wellenlängen. $2E$ ist für

$\lambda =$ 546	578	600	635	675	528	513 $\mu\mu$
19°	51°	60°	71°	82°	33°	45°—55°

Die Absorption von $\lambda = 700\,\mu\mu$ bis $500\,\mu\mu$ ist $n_\alpha < n_\beta = n_\gamma$.

Die Brechungsindizes wurden außerdem an zwei natürlichen Prismen $(100):(0\bar{1}0)$ bestimmt; die Messungen ergaben:

$\lambda =$	578	546	529	518 +	513 +	507
$n_\beta' =$	1,886	1,926	1,956	1,980	1,995	2,015 $= n_\gamma'$.
$n_\alpha =$	—	1,516+				

Aus den erhaltenen Resultaten der optischen Orientierung und den $2E$-Werten können n_β und n_γ berechnet werden; es ist $n_\beta' = n_\beta + 21$ bis 22% von $(n_\gamma - n_\beta)$. Daraus ergibt sich für die

Dispersion des Ammoniumpikrates.

λ	n_α	n_β	n_γ	$2V$	$2E$
668	1,499	1, 81	1,880	41° +	80°
588	1,508 +	1,872	1,908	29	56
546	1,516 +	1,925 +	1,930	10	19
541	1,518	1,933	1,933	0	0
528	1,522	1,944	1,961	17	33
513	1,528	1,960	2,004	23—28	45—55

Chinon, $C_6H_4O_2$, **Hydrochinon,** $C_6H_4(OH)_2$ und **Chinhydron,** $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$.

Den Verlauf der spezifischen Wärmen bei diesen Verbindungen ermittelte F. Lange (Zeitschr. phys. Chemie **110**, 343—362 [1924]) nach einem neu ausgearbeiteten adiabatischen Verfahren. Die Energiezuführung erfolgte durch elektrische Heizung, die Temperaturmessung durch ein Bleiwiderstandsthermometer. Die Resultate lauten:

Hydrochinon

Tm = arithmet. Mittel von Anfangs- und Endtemperatur in absoluter Zählung	Spezifische Wärme eines Grammes
28,1	0,0314
34,6	0,0417
44,1	0,0557
55,3	0,0682
71,0	0,0867
77,8	0,0941
88,1	0,1023
99,3	0,1095
110,1	0,1217
227,7	0,2245
241,5	0,245
274,3	0,283

Chinon

21,95	0,0302
27, 9	0,0474
35, 6	0,0671
43, 9	0,0816
53,95	0,0922
66, 0	0,1077

Chinon

Tm = arimeth. Mittel von Anfangs- und Endtemperatur in absoluter Zählung	Spezifische Wärme eines Grammes
70,2	0,1107
82,9	0,1259
94,0	0,1333
195,2	0,211
203,4	0,213
291,2	0,287

Chinhydron

20,5	0,0138
27,6	0,0264
34,4	0,0388
41,0	0,0494
47,8	0,0614
57,0	0,0748
69,5	0,0942
77,2	0,1051
83,7	0,1124
94,5	0,121
107,3	0,1356
157,0	0,1778
194,6	0,210
216,5	0,231
243,4	0,250

Die spezifischen Wärmen dieser drei Verbindungen zeigen jenen der Temperatur ungefähr proportionalen Verlauf, den man nach Simon (Ann. d. Physik **68**, 267ff [1922]) allgemein von organischen Substanzen zu erwarten hat.

K. Becker und W. Jancke (Zeitschr. phys. Chemie **99**, 242—266 [1921]) berechneten aus Röntgenogrammen das Achsenverhältnis von Hydrochinon (gepreßte Substanz) zu $a : c = 1 : 0,692$ (hexagonal) und für Chinon (gepreßte Substanz) zu $a : b : c = 1,775 : 1 : 1,065$, $\beta = 93,33^\circ$ (monoklin).

H. O. Meyer (Ber. der Deutsch. Chem. Ges. **57**, 326—328 [1923]) stellte fest, daß, im Gegensatz zu den bisherigen in der Literatur vorhandenen Angaben, Benzochinon sich durch Einwirkung rauchender Salpetersäure unter Einhaltung bestimmter Bedingungen in guter Ausbeute in **Nitranilsäure** überführen läßt. Zur Reinigung wird die Nitranilsäure in möglichst wenig Wasser gelöst und unter Kühlung mit dem gleichen Volumen konz. Salpetersäure versetzt. Die Abscheidung erfolgt sofort in schönen, zitronengelben Nadeln, die den Schmelzpunkt 86—87° zeigen. Auf Zusatz von Metallsalzlösungen zur wässerigen Lösung der Nitranilsäure scheiden sich die entsprechenden Nitranilate ab. Das

Kaliumnitranilat, $C_6(NO_2)_2(OK)_2O_2$,

wurde von F. Heide kristallographisch untersucht. Es erwies sich, daß dieses Salz, wie es schon Muthmann (diese Zeitschr. **15**, 393 [1889]) vermutet hatte, in zwei Modifikationen auftritt.

Modifikation I. Kristallsystem monoklin. Habitus: 1. Nach der c-Achse gestreckte Nadeln mit vorherrschendem {100}. 2. Blättchen nach {100} oder {010}, meist parallel verwachsene Aggregate. Auch eisenblumenartige Aggregate treten auf. Vorherrschende Formen: {100}, {010}, {$hk0$}, {hkl}. Gute Spaltbarkeit nach {hkl}, schlechte nach {$hk0$} und {100}. Bruch: flach muschelig. Farbe: gelb bis gelbbraun. Pleochroismus: auf {100} kaum merklich, auf {010} kräftig, und zwar: n_α hellgelb mit einem Stich ins Grünliche, n_β und n_γ gelb bis goldgelb. Absorption: $n_\alpha < n_\beta \sim n_\gamma$. Lichtbrechung: $n_\alpha = 1,468 \pm 0,002$; n_β und $n_\gamma > 1,743$. Dementsprechend sehr hohe Doppelbrechung. Optische Orientierung: $n_\beta = b$, $c/n_\gamma = 42^\circ$; auf {100} tritt eine Achse schief aus. Mäßig großer Achsenwinkel. $v > \varrho$. Optisch negativer Charakter.

Modifikation II. Kristallsystem monoklin. Habitus: nadelig gestreckt nach c oder blättchenförmig nach {010}; mitunter treten subparallele, manchmal garbenförmige Verwachsungen von nach der c-Achse gestreckten Kristallen auf mit vorherrschendem {100} und zerschlitzten Endigungen, auch anscheinende Durchkreuzungszwillinge wurden beobachtet. Sehr charakteristisch, vor allem für die sehr kleinen Kristalle, sind kegelförmige Wachstumserscheinungen, die die Symmetrieverhältnisse gut erkennen lassen. Vorherrschende Formen: {100}, {010}, {$hk0$} und noch mehrere u. d. M. nicht bestimmbare Formen, z. T. anscheinend aus den Zonen [010] und [001]. Farbe: leuchtend gelb, mit schwachem Pleochroismus: n_α = lichtgelb, n_β = gelb mit einem Stich ins Graue, n_γ = gelb. Absorption: $n_\alpha < n_\beta \sim n_\gamma$. Lichtbrechung: $n_\alpha \lesssim$ Benzol, n_β und n_γ bedeutend größer; dementsprechend sehr hohe Doppelbrechung.

Scheinbarer Achsenwinkel in Wasser: $2H_{H_2O}$ = zirka 33° für rotes Licht, zirka 42° für Na-Licht, zirka 65° für blaues Licht. Optischer Charakter negativ. Starke Achsendispersion $v > \varrho$. Beide Modifikationen schieden sich in dem Temperaturbereich von 15—80° nebeneinander aus wässeriger Lösung aus.

Das **Rubidiumsalz der Nitranilsäure** kristallisiert in gelben Nadeln.

Anilin, $C_6H_5NH_2$.

An sorgfältig gereinigtem Material ermittelte P. W. Bridgman (Phys. Review 3, 153—203 [1914]) die Schmelztemperatur und die Volumveränderung bei Drucken von 1—12000 kg/cm². Die Resultate lauten:

Druck kg/cm²	Temperatur C°	ΔV cm³/g	Kristallisationswärme kgm/g
1	— 6,4	0,0854	11,20
1000	13,1	784	11,12
2000	31,6	724	11,21
3000	48,7	673	11,38
4000	64,5	631	11,45
5000	79,0	594	11,50
6000	93,2	561	11,55
7000	106,5	530	11,62
8000	119,1	502	11,70
9000	131,5	476	11,80
10000	143,2	451	11,87
11000	154,7	427	11,90
12000	165,3	405	11,83

Nitro-dichloro-Acetanilid, $C_6H_2 . \underset{1}{NO_2} . \underset{2}{Cl} . \underset{6}{Cl} . \underset{5}{NH(C_2H_3O)}$.

Von Prof. Körner dargestelltes Material untersuchte Maria De Angelis (Atti della R. Acc. dei Lincei 29 I, 247—251 [1920]). Schmelzpunkt 129,8°. Die Substanz ist dimorph. Bei langsamem Verdunsten verschiedener Lösungsmittel, wie Äthylalkohol, Mischung Äther-Alhohol, Essigäther usw. scheidet sich Phase α in prismatischen, vollkommen stabilen Kristallen aus; beim Abkühlen einer konzentrierten Lösung in Essigsäure oder Chloroform kann die metastabile Phase β kristallisieren, die sich späterhin in ein kristallines Aggregat der stabilen Phase umwandelt.

Modifikation α. Monoklin holoedrisch mit $a:b:c = 1{,}1507:1:1{,}1348$; $\beta = 66^\circ 23'$. Beobachtete Formen: {100}, {001}, {110}, {101}, {$\bar{1}$01}, {011}, {121}, {$\bar{1}$23}, {$\bar{3}$21}. Aus Äther-Alkohol erhält man prismatische Kristalle mit der Kombination: {110}, {001}, {011}, {$\bar{1}$01}, {$\bar{1}$23}, aus Essigäther kristallisieren flächenreichere. Die Kristalle sind mit Ausnahme der Formen {121} und {$\bar{3}$21} gut meßbar. Folgende Resultate wurden erhalten:

	Grenzwerte	Mittel	Berechnet
110 : 1$\bar{1}$0	92° 51′—93° 12′	93° 2′	*
110 : $\bar{1}$10	86 51 —87 10	86 58	86° 58′
001 : 011	45 58 —46 14	46 7	*
110 : 001	73 48 —74 14	74 0	*
100 : 101	33 22 —33 23	33 22½	33 27
101 : 001	32 47 —32 53	32 50	32 56
001 : $\bar{1}$01	56 1 —56 9	56 6	56 12
110 : 121	21 58 —22 42	22 15	22 18
110 : 011	44 12 —44 44	44 27	44 26
011 : $\bar{1}$23	16 30 —17 4	16 49	16 53
$\bar{1}$23 : $\bar{1}$01	50 19 —50 32	50 28	50 25½
$\bar{1}$01 : $\bar{1}$10	68 6 —68 23	68 14	68 15
$\bar{3}$21 : $\bar{1}$10	16 47 —18 34	17 16½	17 10
$\bar{3}$21 : $\bar{1}$01	49 49 —52 6	51 3	51 5
101 : 121	51 5 —51 30	51 21	51 22
011 : $\bar{1}$10	70 32 —70 41	70 36½	70 37
011 : 101	54 19 —54 24	54 21	54 25
101 : 110	54 57 —55 9	55 2	54 58
$\bar{1}$23 : 001	40 59 —41 1	41 0	41 2
$\bar{1}$23 : $\bar{1}$10	66 41 —66 57	66 48	66 48
$\bar{1}$23 : $\bar{1}\bar{2}$3	74 1 —74 7	74 3	74 3
$\bar{3}$21 : $\bar{3}\bar{2}$1	—	74 56	74 51½

Unvollkommene Spaltbarkeit nach {001}. Achsenebene = Symmetrieebene. Auf {$\bar{1}$01} schiefer Austritt einer optischen Achse. Auf {110} bildet eine Auslöschungsrichtung mit der c-Achse einen Winkel von 41°. Dichte = 1,576, Molekulargewicht = 248,988, Volumen = 157,99. Topische Parameter: $\chi = 5{,}8598$, $\psi = 5{,}0922$, $\omega = 5{,}7785$.

Modifikation β. Monoklin-holoedrisch mit $a:b:c = 1{,}5792:1:1{,}0952$; $\beta = 62^\circ 23\frac{1}{2}'$. Beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, {110}, {011}, {$\bar{1}$01}. Der Habitus der aus Eisessig oder einem Gemisch mit Chloroform

ausgeschiedenen Kristalle ist prismatisch mit {100} vorherrschend, bisweilen auch nach dieser Form tafelig. Die {110}-Flächen sind parallel der c-Achse gestreift, wenig entwickelt oder ganz abwesend sind {001} und {$\bar{1}$01}.

Winkelwerte	Grenzen	Mittel	Berechnet
100 : 110	53° 41′—55° 4′	54° 27′	*
110 : 010	34 58 —35 47	35 29	35° 38′
110 : $\bar{1}$10	70 37 —72 29	71 14	71 6
011 : 0$\bar{1}$1	87 59 —88 37	88 17	*
011 : 010	45 36 —46 5	45 50	45 51½
$\bar{1}$00 : $\bar{1}$01	73 53 —75 31	74 51	75 27
100 : 011	70 10 —70 49	70 34½	*
110 : 011	40 20 —40 52	40 32	40 32
011 : $\bar{1}$01	57 33 —59 0	58 12	57 52
$\bar{1}$01 : $\bar{1}$10	81 26 —82 1	81 38	81 36
011 : $\bar{1}$10	—	68 19	68 5

Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}. Die optische Achsenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene; im gelben Licht bildet die Spur der Achsenebene mit der Vertikalachse nach vorn einen Winkel von 56°. Die spitze negative Bisektrix steht senkrecht auf {010}. $2E = 111° 43'$ (Na). Merkliche Achsendispersion: $\varrho < v$. Dichte = 1,654, Molekulargewicht = 248,988, Volumen = 150,54. Topische Parameter: $\chi = 7,2863$, $\psi = 4,6140$, $\omega = 5,0532$.

Nitro-dibromo-Acetanilid, $C_6H_2 . \underset{1}{NO_2} . \underset{2}{Br} . \underset{6}{Br} . \underset{5}{NH(C_2H_3O)}$.

Diese Substanz ist ebenfalls von Maria De Angelis untersucht worden (ebenda 29 II, 47—53 [1920]). Sie kristallisiert triklin-holoedrisch mit $a:b:c = 1,2526:1:1,0013$; $\alpha = 96° 54'$, $\beta = 104° 39'$, $\gamma = 108° 35'$. Beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {$\bar{1}$11}, {$\bar{1}\bar{1}$1}. Die Ausbildungsweise ist eine prismatische mit vorherrschenden {1$\bar{1}$0}, {100} und {001}. Die Flächen der Vertikalzone weisen eine Streifung nach der c-Achse auf, daher sind die Winkelmessungen nicht sehr genau. Häufig sind Kontaktzwillinge nach (010). Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}. Die spitze negative Bisektrix sticht fast normal auf (010) aus; auf dieser Fläche schließt die Spur der Achsenebene mit der c-Achse im gelben Licht einen Winkel von 68° ein im stumpfen Winkel β. Die Achsendispersion ist $\varrho < v$. Dichte = 2,131, Molekulargewicht = 337,908, Volumen = 158,57. Topische Parameter: $\chi = 6,5240$, $\varphi = 5,2085$, $\omega = 5,2154$.

Winkelwerte	Grenzen	Mittel	Berechnet
$\bar{1}$00 : $\bar{1}$10	63° 26′—64° 12′	63° 56′	*
$\bar{1}$10 : 010	47 3 —47 37	47 23	*
100 : 001	71 31 —72 21	71 58	*
010 : 001	76 53 —77 53	77 21	*
$\bar{1}$10 : $\bar{1}$11	43 55 —44 30	44 14	*
100 : 010	68 16 —68 45	68 30	68° 41′
100 : 110	38 3 —38 48	38 18	38 13½
110 : 010	30 10 —30 47	30 30	30 27½
110 : 001	71 22 —71 49	71 35	71 42

Winkelwerte	Grenzen	Mittel	Berechnet
$1\bar{1}0:001$	87° 59′—88° 19′	88° 11′	88° 5′
$\bar{1}11:\bar{1}00$	83 54 —84 3	83 58½	83 44½
$\bar{1}11:010$	49 17 —49 23	49 20½	49 10½
$\bar{1}11:001$	47 12 —47 49	47 26	47 41
$\bar{1}11:110$	67 52 —68 7	68 0	67 59
$\bar{1}\bar{1}0:\bar{1}00$	53 54 —54 20	54 10½	54 32
$\bar{1}\bar{1}0:0\bar{1}0$	44 24 —44 39	44 33	44 23½
$\bar{1}\bar{1}0:001$	70 22 —70 28	70 25	70 31
$\bar{1}\bar{1}1:\bar{1}\bar{1}0$	37 46 —37 47	37 46½	37 47
$\bar{1}\bar{1}1:1\bar{1}0$	76 25 —77 36	77 1½	76 40
$\bar{1}\bar{1}1:\bar{1}11$	—	86 8	87 10
$100:\underline{\bar{1}00}$	43 10 —43 18	43 15	42 38
$001:\underline{00\bar{1}}$	25 24 —25 48	25 35	25 18
$1\bar{1}0:\underline{\bar{1}10}$	84 35 —86 40	85 32	85 14
$\bar{1}11:\underline{1\bar{1}\bar{1}}$	—	81 14	81 39
$\bar{1}\bar{1}1:\underline{11\bar{1}}$	90 56 —92 13	91 34	91 13

Eine zweite Modifikation dieser Verbindung konnte trotz zahlreicher Versuche aus verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen nicht erhalten werden.

Die Kristalle der Bromverbindung zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit den oben beschriebenen Kristallen der β-Modifikation der entsprechenden Chlorverbindung; die Ähnlichkeit tritt deutlicher zutage, wenn die Orientierung des Chlorderivates in dem Sinne geändert wird, daß die Form $\{\bar{1}01\}$ das Symbol $\{001\}$ erhält und die Form $\{011\}$ das Symbol $\{\bar{1}11\}$; die Formen $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{010\}$ behalten ihre Symbole; es sind dann die neuen Konstanten $a:b:c = 1,4458:1:1,0952$; $\beta = 75° 27'$ und die topischen Parameter $\chi = 6,6707$, $\varphi = 4,6140$, $\omega = 5,0532$. Das Verhältnis $b:c$ ist dann bei beiden Substanzen ein ähnliches, desgleichen die Werte des Winkels β und der Parameter χ und ω. Werden noch Spaltbarkeit und optische Orientierung in Betracht gezogen, so ergibt sich eine deutliche Analogie.

Mischkristalle.

Aus Lösungen in Essigäther äquimolekularer Mischungen von $C_6H_2 . \underset{1}{NO_2} . \underset{2}{Cl} . \underset{6}{Cl} . \underset{5}{NH(C_2H_3O)}$ und $C_6H_2 . \underset{1}{NO_2} . \underset{2}{Br} . \underset{6}{Br} . \underset{5}{NH(C_2H_3O)}$ erhält man monokline Kristalle, die vollkommen isomorph sind mit denen der β-Modifikation des Chlorderivates. $a:b:c = 1,4218:1:1,0754$; $\beta = 75° 4'$. Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}11\}$.

Winkelwerte	Grenzen	Mittel	Berechnet
$100:110$	53° 18′—54° 11′	53° 57′	*
$\bar{1}11:\bar{1}00$	70 18 —70 48	70 38	*
$\bar{1}11:010$	46 9 —46 32	46 18	*
$100:001$	—	75 5	75° 4′
$010:110$	34 53 —36 56	36 4	36 3
$\bar{1}11:001$	57 37 —57 45	57 41	57 38
$\bar{1}11:\bar{1}10$	40 46 —41 1	40 53	41 5
$\bar{1}\bar{1}1:\bar{1}11$	87 8 —87 44	87 31	87 24

Mit absolutem Alkohol auf (100) und ($\bar{1}00$) erhaltene Ätzfiguren deuten Holoedrie an. Dichte = 1,942. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}. Die optische Achsenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Auf (010) bildet die Spur der optischen Achsenebene mit der Vertikalachse einen Winkel von zirka 51° im stumpfen Winkel β (gelbes Licht). Die spitze negative Bisektrix steht senkrecht auf (010); starke Achsendispersion: $\varrho < v$.

Mischung von 1 g Mol. $\underset{1}{C_6H_2.NO_2}.\underset{2}{Cl}.\underset{6}{Cl}.\underset{5}{NH(C_2H_3O)}$ und 2 g Mol. $\underset{1}{C_6H_2.NO_2}.\underset{2}{Br}.\underset{6}{Br}.\underset{5}{NH(C_2H_3O)}$.

Aus einer Lösung in Essigäther scheiden sich Kristalle aus, die der monoklinen Holoedrie angehören mit $a:b:c = 1,4118:1:1,0779$; $\beta = 74° 54'$. Beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, {110}, {$\bar{1}11$}. Die Ausbildungsweise ist eine tafelige nach {100}.

Winkelwerte	Grenzen	Mittel	Berechnet
100 : 110	52° 53'—54° 5'	53° 44'	*
$\bar{1}10$: $\bar{1}11$	40 50 —41 11	41 0	*
001 : $\bar{1}11$	57 39 —58 1	57 52	*
100 : 001	74 50 —75 14	75 ½	74° 54'
010 : 110	35 48 —37 14	36 18½	36 16
110 : $\bar{1}10$	72 11 —72 24	72 17½	72 32
$\bar{1}11$: $\bar{1}00$	70 27 —70 53	70 36½	70 29
$\bar{1}11$: 010	46 5 —46 17	46 11	46 17
$\bar{1}11$: 110	68 31 —69 21	68 46½	68 55½
$\bar{1}\bar{1}1$: $\bar{1}10$	87 27 —87 45	87 34½	87 52

Dichte = 2,019. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}. Die optische Achsenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Im gelben Licht bildet die Spur der Achsenebene auf (010) mit der Vertikalachse einen Winkel von 52° im stumpfen ∢ β. Die spitze negative Bisektrix steht senkrecht auf (010). Starke Achsendispersion $\varrho < v$.

Beide Arten von Mischkristallen sind bei allen Temperaturen bis zu ihrem Schmelzpunkt stabil. Verfasser hebt die Tatsache hervor, daß die einzige Modifikation, in der die Mischkristalle vorkommen und die den Charakter großer Stabilität trägt, einer labilen Phase eines der Endglieder entspricht und bei dem zweiten Endglied überhaupt nicht auftritt.

Von N. A. Puschin und S. Löwy wurden die Zustandsdiagramme von sechs binären Systemen untersucht (Zeitschr. f. anorg. Chem. **150**, 167—174 [1926]), die einerseits aus $AsBr_3$, anderseits aus $SbBr_3$, Anilinhydrochlorid, Resorcin, Phenol, α-Naphtol und Äthylurethan zusammengesetzt sind. Die Resultate ergaben, daß im System **Arsentribromid—Anilinhydrochlorid** im Gebiete mit 1—58 Mol.-Proz. $C_6H_5.NH_2.HCl$ eine Verbindung von der Zusammensetzung $AsBr_3.C_6H_5.NH_2.HCl$ auftritt, die bei Temperaturen unter 133° beständig ist. Die Systeme $AsBr_3$ + Resorcin, $AsBr_3$ + Phenol, $AsBr_3$ + α-Naphtol und $AsBr_3$ + Äthylurethan bilden im kristallisierten Zustande nur mechanische Mischungen.

A. Ries hat in dieser Zeitschr. (58, 340—355 [1923]) die Resultate der kristallographischen Untersuchungen publiziert, die er an **halogenwasserstoffsauren Salzen des Anilins** und an **ortho-halogensubstituierten Anilinabkömmlingen** ausgeführt hat.

Anilinnitrat, $C_6H_5(NH_2).HNO_3$.

Kristalltracht und Habitus dieser Verbindung werden, wie es schon von älteren Autoren beobachtet wurde, stark von den Kristallisationsbedingungen beeinflußt (siehe Groth 4, 173). Fr. Wallerant (Comptes rend. ac. sc. Paris, **161**, 479—480 [1915]) erhielt aus wässeriger Lösung nach (010) abgeplattete rhombische Lamellen mit sehr untergeordneten {110}- und {111}-Flächen, aus alkoholischen Lösungen dagegen Kristalle, die nur {111} aufwiesen. Die Substanz ist nach {010} leicht spaltbar. Die Achsenebene liegt parallel (010). Anilinnitrat ist dimorph; die Modifikationsänderung ist von enantiomorphem Charakter und findet bei 97,6° statt; bei dieser Temperatur wandeln sich die rhombischen Spaltblättchen in monokline Fasern von beliebiger Orientierung um, bei Abkühlung stellt sich die frühere Orientierung wieder her; offenbar bilden sich die {010}-Flächen nicht nur in Wasser sondern auch in Luft am leichtesten. Die Umwandlung vollzieht sich ohne Unterkühlung und ohne Überhitzung, jedoch mit ziemlich starker Wärmetönung; in dieser Hinsicht ist die Substanz zu Demonstrationszwecken sehr geeignet.

W. E. Garner und C. L. Abernethy (loc. cit. bei Nitroderivate des Benzols) bestimmten auch kalorimetrische Daten einiger **Nitroderivate des Methylanilins.**

Formanilid, $C_6H_5.NH(CHO)$.

An einem Präparat mit dem Schmelzpunkt 47,4° (der »wahre« Schmelzpunkt liegt bei 47,9°) bestimmte M. Hasselblatt (Zeitschr. f. anorg. Chem. **119**, 324—352 [1925]) die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit vom Druck. Um über den möglichen Einfluß von Beimengungen unterrichtet zu sein, wurden die Messungen der K.G. auch auf Formanilid mit Zusatz von 4,7 Mol. % Benzil ausgedehnt. Die gefundenen Werte zusammen mit Zahlen für die Schmelzkurve, die den Bestimmungen von Tammann entnommen sind, lauten:

Druck	Reines Formanilid		Formanilid + 4,7 Mol. % Benzil	
	Schmelzp.	Max. K.G.	Max. K.G.	Erniedrigung der max. K.G.
1 kg/cm²	46,6°	1,00 mm/min	0,64 mm/min	36%
970 »	64,6	0,71 »	0,50 »	30

Menthyl-bromomethylenphenylhydrazon-Carboxylat,
$C_6H_5.NH.N:CBr.COOC_{10}H_{19}$.

Kristallographische und optische Angaben liegen von G. Greenwood vor (Min. Mg. **20**, 393—405 [1925]).

Die bei 133—134° C schmelzende Substanz kristallisiert rhombisch, vermutlich hemiedrisch mit $a:b:c = 0{,}923:1:0{,}641$.

Winkelwerte	Grenzen	Mittel	Berechnet
111 : 010	61° 49′—62° 46′	62° 14′	*
100 : 101	54 49 —55 47	55 12	*
100 : 110	41 57 —42 42	42 27	42° 41′
100 : 111	59 35 —59 55	59 14	59 40
100 : 201	—	35 43	35 44
100 : 502	—	29 44	29 55

Die kleinen, farblosen Kristalle zeigen alle eine und dieselbe Ausbildungsweise: am größten entwickelt ist {010}; ebenfalls gut entwickelt sind {101}, {110} und {100}; als schmale Streifen treten auf (111) und {$\bar{1}$11}, beobachtet wurden noch die Formen {502} und {201}. Gute Spaltbarkeit nach (001). Die spitze Bisektrix ist die b-Achse, die optische Achsenebene ist (001). Starke positive Doppelbrechung. Die Interferenzfigur in weißem Licht deutet auf gekreuzte Achsendispersion hin, jedoch erwies sich aus Messungen des Achsenwinkels bei 20° C, daß die Achsenebene innerhalb der Wellenlängen $\varrho = 671$ und 505 $\mu\mu$ ihre Lage nicht ändert, obwohl die Dispersion sehr groß ist. Folgende Werte wurden erhalten:

$\varrho =$ 671 (*Li*)	589 (*Na*)	546 (*Hg*)	535 (*Tl*)	530	520	505 $\mu\mu$
$2E =$ 17°53′	54°30′	74°49′	80°20′	81°31′	90°8′	100°43′

Der Achsenwinkel wird bei steigender Temperatur etwas kleiner, wie aus folgenden, in *Na*-Licht ausgeführten Messungen ersichtlich:

$T =$ 18°	38°	44° C
$2E_{Na} =$ 55 42′	51 49′	49 50′

Es wurde beobachtet, daß eine (010)-Fläche zwischen gekreuzten Nikols nie dunkel wird, sondern in der »Dunkelstellung« Licht von rötlich brauner Farbe durchläßt. Diese Tatsache, sowie das für rhombische Kristalle ungewöhnliche Achsenbild könnten, nach der Ansicht des Verfassers, eine Folge von Rotationspolarisation sein. Näheres darüber siehe in der Arbeit des Verfassers »The detection of rotatory polarization in an orthorhombic crystal exhibiting crossed axial dispersion« (Min. Mg. **20**, 123ff. [1923]).

A. Johnsen (Centralbl. 1919, 33—34) unterwarf einer kristallographischen Untersuchung Kristalle der **Verbindung** $C_{11}H_9O_2N$ von noch unsicherer Strukturformel $\left(\text{vielleicht } C_6H_5.CH = C\langle{}^{CO-CO}_{NH}\rangle CH_2\right)$.

Die Substanz ist von O. Diels im Chemischen Institut der Univers. Kiel hergestellt worden. Sie kristallisiert aus heißem Benzol bei langsamen Abkühlen und schmilzt unter Zersetzung bei + 138,5° C ± 0,5. Monoklinholoedrische Symmetrie mit $a:b:c = 1{,}335\ (\pm 0{,}003) : 1 : 0{,}57\ (\pm 0{,}06)$; $\beta = 114°18\frac{1}{2}' \pm 6'$.

Winkelwerte	Gemessen	Berechnet
100 : 001*	65° 41½′ ± 6′	—
100 : 110*	50 35 ± 7	—
100 : 210	31 50 ± 14	31° 19′
110 : $\bar{1}$10	78 40 ± 12	78 50
001 : 110	74 41 ± 8	74 51
001 : 011*	27½ ± 2½	—

Habitus: Bis 0,5 mm dicke und 6 mm lange Säulen ‖ [001]; sie sind meist nur von {110} begrenzt und zeigen keine deutlichen Endflächen. Selten treten hinzu {001}, {100}, {210}, noch seltener und mit Schimmerreflex {011}. Äußerst spärlich Zwillinge nach (100), verwachsen längs dieser Zwillingsebene. Vorzügliche Spaltbarkeit nach ‖ {100}, mäßige ‖ {$\bar{1}$01}. ∢ (100) : (10$\bar{1}$) = 90° ± 3° gemessen, 89° ± 3° berechnet. Härte etwa 2, anscheinend spröde. Dichte = 1,345 ± 0,002 bei 16° C. Optische Orien-

tierung: $n_\gamma \parallel [010]$, ferner sehr annähernd $n_\beta \parallel [001]$ und $n_\alpha \perp \{100\}$; n_α ist anscheinend spitze Bisektrix eines großen Achsenwinkels mit $\varrho < v$ in Luft. $n_\beta = 1{,}756 \pm 0{,}001$ für *Na*-Licht. Farbe bei 0,1 mm Dicke hellgelb mit folgendem Pleochroismus: $n_\alpha = n_\beta =$ hellgrüngelb, $n_\gamma =$ dottergelb. Die Kristalle sind bei Zimmertemperatur in Wasser praktisch unlöslich.

G. Gilta (Bull. de la soc. chim. de Belgique **32**, 19—26 [1923]) hat einige **Arsenverbindungen des Benzols** in kristallographischer Hinsicht untersucht. Der Orientierung der Kristalle wurde die Orientierung der Augite zugrunde gelegt, da die eine der untersuchten Substanzen eine Zwillingsbildung aufweist, die identisch ist mit der typischen Zwillingsbildung der Augite.

Para-Aminophenylarsin-Säure, $NH_2\langle\ \ \rangle AsO_3H_2$,

kristallisiert monoklin. $a:b:c = 1{,}393499 : 1 : 1{,}162276$; $\beta = 101°20'$. Die Ausbildung ist eine variable, sie hängt von den Kristallisationsbedingungen ab. Aus kochendem Wasser ausgeschiedene Kristalle sind begrenzt von $\{001\}$, $\{100\}$ und $\{110\}$, wobei die eine Seite der Kristalle nur wenig oder gar nicht entwickelt ist und die andere eine gut ausgebildete (110)- und schwach ausgebildete $(\bar{1}10)$-Fläche zeigt. Oft sind die Kristalle hohl mit einer Öffnung auf (110). Aus großen Schalen, in denen die Abkühlung nur langsam vor sich geht, scheiden sich beidseitig gut entwickelte Individuen aus; an ihnen wurden außer den oben angegebenen Formen noch folgende, klein entwickelte konstatiert: $\{010\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}01\}$ und $\{\bar{1}11\}$. Die Kristalle sind nach $\{100\}$ abgeplattet und nach $[010]$ gestreckt, auch oft nach (100) verzwillingt. Bei vielen Exemplaren ist die Ausbildung der Flächen an den beiden Seiten eine verschiedenartige, und zwar: an einer Seite $\{110\}$ sehr stark, dagegen $\{010\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}11\}$ sehr schwach entwickelt, an der anderen Seite $\{011\}$ sehr stark und $\{110\}$, $\{010\}$, $\{\bar{1}11\}$ sehr schwach entwickelt oder auch $\{110\}$ und $\{010\}$ ganz abwesend; sie haben dann das Aussehen von nach $\{100\}$ abgeplatteten Fünfecken. An andern sind beidseitig die (011)-Flächen gut, die $\{110\}$-Flächen klein ausgebildet (oder ganz fehlend), diese erscheinen als nach $\{100\}$ abgeplattete hexagonale Tafeln, sie sind gewöhnlich nach der Tafelebene verzwillingt. Als Ausnahme wurden in einem Falle Kristalle erhalten, die noch folgende Endflächen aufwiesen: $\{111\}$, $\{\bar{1}21\}$ und $\{121\}$. Bei einem Versuche hatten sich aus einer wässerigen Lösung, die auch Alkohol und Äthylmalonat enthielt, sehr verzerrte Kristalle gebildet: einige hatten das Aussehen von Rhomben, sie waren nach $\{100\}$ abgeplattet und zeigten stark entwickelte $\{011\}$- und sehr kleine (001)-Flächen. Andere, ebenfalls nach $\{100\}$ abgeplattete Kristalle waren verzwillingt nach der Tafelfläche und zeigten außer sehr kleinen $\{001\}$-Flächen an einer Seite äußerst stark entwickelte $\{011\}$-Flächen.

Winkelwerte	Berechnet	Gemessen
$001:100$	—	78° 40′
$110:1\bar{1}0$	—	107 36
$011:01\bar{1}$	—	82 32
$001:110$	83° 36′	83 30
$100:011$	82 28	82 26
$100:10\bar{1}$	56 58	56 50
$001:\bar{1}01$	44 22	44 20

Winkelwerte	Berechnet	Gemessen
001 : $\bar{1}$11	59° 12′	59° 0′
100 : 111	51 29	51 18
010 : 111	59 15	59 2
100 : $\bar{1}$11	112 58	112 50
010 : $\bar{1}$11	45 44	45 37
100 : $\bar{1}$21	104 25	104 18
010 : $\bar{1}$21	27 10	27 20
100 : 121	62 12	62 0
010 : 121	40 3	39 50

Vollkommene Spaltbarkeit nach {001}. Auf der Spaltfläche und auf {100} wurden Korrosionsfiguren beobachtet. Die optische Achsenebene ist (010), die spitze Bisektrix n_γ steht fast senkrecht auf {100}. Auf {101} ist der Austritt einer optischen Achse wahrnehmbar.

Natrium-Para-Aminophenylarsinit-Hexahydrat,

$NH_2 \langle \bigcirc \rangle AsO_3HNa \cdot 6\,H_2O$,

(loc. cit. und 31, 211—213 [1922]) kristallisiert monoklin mit $a:b:c = 2{,}480774 : 1 : 0{,}962572$; $\beta = 97° 40'$. Durch Verdunsten einer wässerigen Lösung bei Zimmertemperatur erhält man gewöhnlich nach {100} abgeplattete Kristalle, die außer der Tafelfläche noch folgende Formen zeigen: {001}, {110}, {101}. Nicht immer treten auf: {201}, {011}, bisweilen auch: {210}, {320}, {230}, {120}, {130}, {111}, {655}, {855}, {211}. Die Kristalle sind meist gestreckt nach [010], seltener nach [001]. Beobachtet wurden einige nach {001} und auch nach {101} abgeplattete Kristalle; sie waren nach [010] gestreckt und hatten das Aussehen hexagonaler Kristalle [(110) : (100) = 67° 52′]. Bei einem Versuch wurden nach [010] gestreckte Nadeln erhalten. Spaltbarkeit weist die Substanz nicht auf; der Bruch ist muschelig.

Winkelwerte	Berechnet	Gemessen
001 : 100	—	82° 20′
110 : 1$\bar{1}$0	—	135 44
001 : 101	—	20 5
001 : $\bar{2}$01	40° 37′ 35″	40 36
001 : 011	43 39 2	43 35
100 : 011	84 26 12	84 30
011 : 01$\bar{1}$	92 41 56	92 50
100 : 310	39 35 17	?
100 : 210	51 7 27	51 14
100 : 320	58 50 26	58 37
100 : 230	74 57 29	75 12
100 : 120	78 36 12	78 40
100 : 130	83 6 16	83 12
100 : 111	79 17 57	79 15
100 : $\bar{1}$11	100 42 3	100 36
001 : $\bar{1}$11	46 58 11	47 2
100 : $\bar{6}$55	108 20	108 20
100 : $\bar{8}$55	115 54	115 45
100 : $\bar{2}$11	122 39	122 27

Die optische Achsenebene liegt senkrecht zu (010), n_γ steht fast senkrecht zu (100). Der Austritt einer optischen Achse ist auf {110} wahrnehmbar. Die Längsrichtung [010] ist negativ.

Natrium-Para-Aminophenylarsinit-Pentahydrat,

$NH_2 \langle \quad \rangle AsO_3HNa.5H_2O.$

Das Pentahydrat wurde durch Verdunsten einer wässerigen Lösung bei 37° erhalten; es kristallisiert auch aus 65%igem Alkohol bei Zimmertemperatur. Das Kristallsystem ist monoklin mit $a:b:c = 2{,}181215:1:0{,}960163$; $\beta = 91°4'$.

Die Kristalle, die sich aus einer wässerigen Lösung ausscheiden, sind gewöhnlich begrenzt von {100}, {110}, {201}, {101}, {$\bar{1}$01}. Öfters wird auch {011} beobachtet und {120}, bisweilen {111}, ausnahmsweise {122}. Selten ist {001}. Häufig sind die Kristalle nach {100} abgeplattet und nach [010] gestreckt. Auch nach {010} abgeplattete Individuen wurden beobachtet. Die aus Alkohol erhaltenen Kristalle sind tafelig nach {$\bar{1}$01} mit {100}, {110} und {120}. Aus unvollkommen neutralisierten Lösungen bilden sich polysynthetische Verwachsungsgruppen nach (100) und (010), aus Alkohol Zwillinge nach (100) und Viellinge.

Winkelwerte	Berechnet	Gemessen
001 : 100	—	88° 56′
110 : 100	—	65 22
100 : 101	—	65 21
100 : 120	77° 5′	76 58
100 : 011	89 14	89 20
011 : 01$\bar{1}$	92 20	92 12
100 : 10$\bar{1}$	67 9	67 15
100 : 201	48 2	48 10
100 : 111	71 41	71 48
100 : 122	80 20	80 24

Die optische Achsenebene liegt senkrecht zu (010), n_γ steht fast senkrecht zu {100}; auf {110} ist der Austritt einer optischen Achse wahrnehmbar.

B. Abkömmlinge des Methylbenzols und der höheren Homologen des Benzols mit nur einer Seitenkette.

W. E. Garner und C. L. Abernethy (loc. cit. bei Nitroderivate des Benzols) bestimmten die Verbrennungswärme einiger **Nitroderivate des Toluols.**

F. M. Jaeger hat in Kon. Ak. Van Wetenschappen te Amsterdam (Proceed. **29**, No. 1, 54—58 [1925]) die Resultate publiziert, die eine Untersuchung von folgenden 5 isomeren **Dinitrotoluolen** ergeben hat. Das Material hatte er von H. A. Sirks (siehe seine Dissert., Groningen [1906]) erhalten.

1-2-3-Dinitrotoluol, $C_6H_3(NO_2)_2.CH_3$.

Schmelzpunkt 60° C. Gemessen wurden gut ausgebildete, fast farblose, kleine, nach {001} tafelige Kristalle. Sie gehören der rhombischen Holoedrie

an. $a:b:c = 0{,}6352:1:0{,}3721$. Beobachtete Formen: $c\{001\}$ vorherrschend und stark glänzend; $m\{110\}$, $r\{101\}$, $o\{111\}$; letztere, wenn überhaupt anwesend, äußerst schmal.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$c:r = 001:101$	*30° 21½′	—
$m:m = 110:1\bar{1}0$	*64 51	—
$m:c = 110:001$	90 0	90° 0′
$m:m = 110:\bar{1}10$	115 9	115 9
$r:r = 101:10\bar{1}$	119 25	119 7
$m:o = 110:111$	36 39½	36 58
$o:c = 111:001$	53 20½	53 2½

1-2-4-Dinitrotoluol, $C_6H_3(NO_2)_2.CH_3$.

Schmelzpunkt 71° C. Farblose, parallel der c-Achse prismatisch ausgebildete Kristalle von monoklin-holoedrischer Symmetrie. $a:b:c = 0{,}8553:1:0{,}5236$; $\beta = 95°22\frac{1}{2}'$. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $c\{001\}$, $o\{111\}$, $p\{120\}$.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$m:r = 110:101$	*63° 52½	—
$m:b = 110:010$	*49 35	—
$r:o = 101:111$	*39 48	—
$m:o = 110:111$	76 19½	76° 19½′
$a:r = 100:101$	54 38	54 40
$a:m = 100:110$	40 25	40 25
$p:b = 120:010$	29 49½	30 25
$p:m = 120:110$	19 26	19 10
$c:r = 001:101$	29 47½	29 57½
$a:c = 100:001$	84 25	84 37½
$c:b = 001:010$	90 0	90 0
$o:b = 111:010$	62 35	62 28

Die optische Achsenebene liegt senkrecht zu $\{010\}$.

1-2-6-Dinitrotoluol, $C_6H_3(NO_2)_2.CH_3$.

Schmelzpunkt 66° C. Flache, farblose, nach der c-Achse (parallel $\{010\}$ oder einem Flächenpaar von $\{110\}$) gestreckte Kristalle von rhombisch-holoedrischer, pseudohexagonaler Symmetrie, gelegentlich auch Blättchen nach $\{001\}$ mit hexagonalen Umrissen durch das Vorhandensein von b- und m-Facetten. $a:b:c = 0{,}5725:1:5324$. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$, $s\{012\}$.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$m:m = 110:1\bar{1}0$	*59° 59′	—
$b:q = 010:011$	*61 58	—
$b:m = 010:110$	60 12½	60° 12½′
$q:s = 011:012$	13 6	13 7½
$s:c = 012:001$	14 57	14 54½
$m:q = 110:011$	76 23½	76 29½

Deutliche Spaltbarkeit parallel $\{001\}$. Optische Achsenebene = (100), mit der c-Achse als erster Bisektrix.

1-3-4-Dinitrotoluol, $C_6H_3(NO_2)_2 . CH_3$.

Schmelzpunkt 60° C. Die Substanz kristallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Äthyl-Alkohol in dünnen, durchsichtigen, nach der *c*-Achse gestreckten Nadeln von monoklin-holoedrischer Symmetrie. $a:b:c = 0,8320:1:0,2465$; $\beta = 91°35'$. Beobachtete Formen: *a*{100}, *m*{110}, *p*{120}, *b*{010}, *c*{001} und selten *q*{011}.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$m:b = 110:010$	*50° 15'	—
$q:p = 011:\bar{1}20$	*79 3	—
$q:c = 011:001$	*13 50½	—
$c:p = 001:120$	89 8½	89° 11'
$a:c = 100:001$	88 27	88 25
$c:b = 001:010$	90 0	90 0
$a:m = 100:110$	39 45	39 45
$m:p = 110:120$	19 18	19 14½

Auf *m*, *p* und *b* nahezu gerade Auslöschung.

1-3-5-Dinitrotoluol, $C_6H_3(NO_2)_2 . CH_3$.

Schmelzpunkt 93° C. Aus einem Gemisch von Benzol und Schwefelkohlenstoff kristallisieren keilförmige Individuen, die jedoch vollkommen identisch zu sein scheinen mit den monoklinen Kristallen, die Barner (siehe Groth **4**, 364) aus Benzol + Eisessig erhalten hatte. Sie sind begrenzt von {001}, zwei {110}-Flächen, zwei {11$\bar{1}$}-Flächen (nämlich (11$\bar{1}$) und (1$\bar{1}\bar{1}$)) und einer Anzahl gekrümmter Flächen, die dem Kristall ein lanzenförmiges Aussehen verleihen. Monoklin-holoedrisch, pseudorhombisch, mit $a:b:c = 0,4691:1:0,5276$; $\beta = 90°9'$. Die Flächen von {001} sind parallel [100] gestreift.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$c:m = 001:110$	*89° 50'	—
$m:m = 110:1\bar{1}0$	*50 12	—
$m:o' = 110:11\bar{1}$	*38 51	—
$o':o' = 11\bar{1}:1\bar{1}\bar{1}$	38 41	38° 41'
$c:o' = 00\bar{1}:11\bar{1}$	51 18	51 22

Die optische Achsenebene liegt senkrecht zu {010}. Auf *m* ist die Auslöschung fast gerade.

Wird die Verbindung aus Äthyl-Acetat rekristallisiert, so scheiden sich schöne, durchsichtige Kristalle aus, die jedoch bald matt und opak werden. Sie sind von monoklin-holoedrischer Symmetrie mit $a:b:c = 0,7143:1:0,3853$ und $\beta = 106°1\frac{1}{2}'$. Beobachtete Formen: *m*{110}, *r*{101}, beide groß entwickelt und glänzend, sodann *s*{$\bar{1}$01}, *b*{010}. Der Habitus der Kristalle ist kurzprismatisch nach der *c*-Achse.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$m:m = 110:1\bar{1}0$	*68° 65½'	—
$m:r = 110:101$	*57 46	—
$r:s = 101:\bar{1}01$	*55 38	—
$m:b = 110:010$	55 32	55° 32'

Offenbar existieren keine direkten morphotropischen Beziehungen zwischen diesen Kristallen und denen der reinen Substanz.

2-4-6-Trinitrotoluol, $C_6H_2(NO_2)_3 . CH_3$.

Im Nachtrag zum 4. Bd. der chemischen Kristallographie bemerkt P. Groth auf S. 766, daß nach E. Artini (Rend. acc. Lincei **24** [5], 274—279 [1915]) die Kristalle dieser Verbindung monoklin sind und nicht rhombisch, wie es Friedländer (diese Zeitschr. **3**, 169 [1879] und Groth **4**, 364) angegeben hatte. Als Ergänzung zu dieser Bemerkung seien hier die von Artini (loc. cit.) angeführten Bestimmungen mitgeteilt. Genaue Messungen schön ausgebildeter Kristalle, die G. Körner und A. Contardi aus verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt hatten, ergaben: Monoklin-holoedrische (pseudorhombische) Symmetrie mit $a:b:c = 1{,}64047:1:0{,}61936$; $\beta = 89^\circ 29' 9''$. Beobachtete Formen: $\{100\}$, $\{110\}$, $\{201\}$, $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{3}41\}$, $\{541\}$, $\{741\}$.

Winkelwerte.

	Grenzen	Mittel	Berechnet
$100:110$	58°30′—58°47′	58°38′	*
$110:\bar{1}10$	62 34 —62 59	62 46	62°44′
$100:101$	68 36 —69 1	68 52	*
$\bar{1}00:\bar{1}01$	69 29 —69 58	69 46	*
$101:\bar{1}01$	41 9 —41 32	41 18	41 22
$101:110$	79 4 —79 17	79 10	79 11
$\bar{1}01:\bar{1}10$	79 25 —79 56	79 40	79 38
$201:100$	52 21 —52 48	52 39	52 37
$201:\bar{1}01$	57 15 —57 33	57 24	57 37
$201:110$	71 33 —71 44	71 37	71 35
$\bar{3}41:\bar{1}00$	67 5 —67 24	67 12	67 11
$\bar{3}41:\bar{1}10$	21 18 —21 30	21 24	21 18
$\bar{3}41:\bar{1}01$	62 31 —62 50	62 41	62 45
$\bar{3}41:101$	79 12 —79 35	79 28	79 31
$\bar{3}41:34\bar{1}$	62 30 —62 36	62 33	62 32
$541:100$	54 19 —54 36	54 27	54 38
$541:110$	18 14 —19 12	18 45	18 45
$541:101$	60 16 —60 35	60 23	60 26
$541:\bar{3}41$	58 13 —58 14	58 13½	58 11
$541:34\bar{1}$	40 8 —40 16	40 12	40 3
$741:100$	44 18 —45 12	44 51	45 13
$741:110$	—	21 44	21 47
$741:201$	49 54 —50 22	50 4	50 18
$741:\bar{3}41$	—	67 29	67 36
$741:34\bar{1}$	42 19 —42 27	42 22	41 55
$101:\underline{\bar{1}0\bar{1}}$	42 3 —42 24	42 11	42 16
$\bar{1}01:\underline{10\bar{1}}$	40 14 —40 48	40 31	40 28
$101:\underline{10\bar{1}}$	—	0 55	0 54
$\bar{3}41:\underline{3\bar{4}\bar{1}}$	45 26 —45 41	45 33	45 37
$541:\underline{\bar{5}\bar{4}\bar{1}}$	70 56 —71 0	70 58	70 45

Die Kristalle sind tafelig ausgebildet und öfters nach der b-Achse gestreckt. Zwillingsbildung, z. T. polysynthetische, mit (100) als Zwillingsebene ist häufig. Korrosionsfiguren bestätigen die monokline Symmetrie. Dichte $= 1{,}654$. Die topischen Parameter wurden berechnet zu: $\chi = 8{,}4181$, $\psi = 5{,}1315$, $\omega = 3{,}1782$. In der Aufstellung von Artini werden die von

Friedländer angegebenen Formen {010}, {110}, {210}, {011} zu {100}, {201}, {101}, {$\bar{1}$01}, {110}, und die kristallographischen Konstanten erhalten die Werte $a:b:c = 1{,}6753:1:0{,}6354$; $\beta = 90^\circ\, 00'$. Die optische Achsenebene ist (010), die spitze negative Bisektrix steht annähernd senkrecht auf {100}. Starke Achsendispersion $\varrho < v$.

Ortho-Kresol, $OH.C_6H_4.CH_3$.

P. W. Bridgman (Phys. Review 3, 153—203 [1914]) untersuchte das Zustandsdiagramm dieser Verbindung bis zu dem Druck von 12000 kg/cm². Für die 2 festen Phasen, die er dabei konstatierte, gibt er folgende Daten an:

Druck kg/cm²	Temperatur C°	ΔV cm³/g	Kristallisationswärme kgm/g
	Schmelzpunkt von I.		
1	30,8	0,0838	14,38
1000	47,4	678	13,41
2000	61,9	557	13,00
3000	74,2	471	12,94
4000	81,8	406	12,88
5000	94,5	359	12,80
6000	102,9	319	12,70
7000	110,8	288	12,61
8000	118,1	264	12,59
	Schmelzpunkt von II.		
6000	102,7	0,0559	11,50
7000	116,4	529	11,85
8000	129,3	499	12,07
9000	141,4	475	12,12
10000	153,7	454	12,14
11000	164,6	436	12,22
12000	175,9	422	12,33

Der Tripelpunkt liegt bei einem Druck von 6100 kg und einer Temperatur von 103,2°. $\Delta V(L\text{—I}) = 0{,}0317$; $\Delta V(\text{I—II}) = 0{,}0238$; $\Delta V(L\text{—II}) = 0{,}0555$ cm³ pro g. $(d_t - d_p)_{\text{I—II}} = 0{,}700$, d. h. die Umwandlungskurve I—II zeigt Temperaturerhöhung = 700° bei Druckerhöhung = 1000 kg. G. Tammann (Kristallisieren und Schmelzen, 1903) hatte für *o*-Kresol zwei polymorphe Kristallarten bei niedrigen Drucken gefunden; er gibt an, daß die Schmelzkurven dieser 2 Kristallarten sich mit der Umwandlungskurve im Tripelpunkt bei 640 kg und 38,8° schneiden. Die Bemühungen Bridgmans eine Modifikationsänderung bei niedrigen Drucken zu erhalten, blieben erfolglos; er ist daher der Meinung, daß die von Tamman beobachtete Umwandlung auf Verunreinigungen des untersuchten Präparates zurückzuführen ist.

Para-Toluidin, $CH_3.C_6H_4.NH_2$.

Unter Anwendung der pyrometrischen Methode bestimmten N. A. Puschin und J. V. Grebenschtschikow (Zeitschr. f. phys. Chem. 113, 57—78 [1924]) die Kristallisationstemperaturen bei hohen Drucken. Die Resultate sind in der Originalarbeit graphisch dargestellt und die interpolierten Werte mit den Werten, die Tammann (Kristallisieren und Schmelzen, 1903) angibt, in einer Tabelle zusammengestellt. Die Daten lauten:

p kg/cm²	t^0 Puschin und Grebensch.	t^0 Tammann	dt/dp Puschin und Grebensch.
1	43,6	43,3	0,0262
500	55,6	55,8	0,0242
1000	67,8	67,7	0,0237
1500	79,3	79,3	0,0226
2000	90,4	89,4	0,0216
2500	100,9	98,8	0,0206
3000	110,0	108,4	

Halogenwasserstoffsaure Salze des Ortho-Toluidins

hat A. Ries kristallographisch untersucht. Die Resultate sind in dieser Zeitschr. (58, 340—355 [1923]) publiziert.

Einige zyklische Organo-Zinnverbindungen hat H. Buttgenbach kristallographisch untersucht (Mém. de la soc. r. des sc. de Liège, [3] 12 [1924]). Die Substanzen haben Ch. Meurice und E. De Vries hergestellt und vom chemischen Standpunkte aus im Bull. de l'Assoc. des Ing. Chim. sortis de l'Inst. Meurice (nov.-déc. 1922 und janv.-fevr. 1923) beschrieben.

Dibromo-dipara-Tolylzinn, $Br_2Sn(C_6H_4CH_3)_2$.

Weiße Kristalle von rhombischer Symmetrie zeigen die Kombination {110}, {101}, {011}, zuweilen tritt noch {010} hinzu. Sie sind in vertikaler Richtung stark gestreckt. Winkelmessungen ergaben: 010 : 011 = 65° 22′ und 110 : 011 = 78° 42′; daraus berechnet sich das Achsenverhältnis zu $a : b : c$ = 0,5370 : 1 : 0,4550.

	Berechnet	Beobachtet
110 : 1$\bar{1}$0	56° 28′	56° 00′—56° 40′
110 : $\bar{1}$10	123 32	123 20 — 30
110 : 101	80 33	80 36 — 81
101 : $\bar{1}$01	55 17	55 42

Die optische Achsenebene ist (001), die spitze negative Bisektrix steht senkrecht auf {010}. Der optische Achsenwinkel ist sehr klein. Starke Dispersion $\varrho < v$.

Tetrapara-Tolylzinn, $Sn(C_6H_4 . CH_3)_4$.

Weiße, rechtwinklige Fasern. Die optische Achsenebene ist die Tafelfläche, die spitze Bisektrix liegt senkrecht zur Längsrichtung; der optische Charakter ist positiv.

Ähnliche, jedoch etwas feinere Fasern bildet das

Tetrameta-Tolylzinn, $Sn(C_6H_4 . CH_3)_4$.

Die optische Achsenebe ist auch hier die Tafelfläche, aber die spitze Bisektrix liegt parallel zur Längsrichtung; die Kristalle sind optisch negativ.

Tetraortho-Tolylzinn, $Sn(C_6H_4 . CH_3)_4$.

Verschieden orientierte Bündel parallel gelagerter Nadeln schließen miteinander Winkel von 25° und 50° ein und vereinigen sich zu weißen, perl-

mutterglänzenden Schüppchen. Eine äußerst sorgfältige Untersuchung der Kristalle ergab, daß sie dem monoklinen System angehören mit $a:b:c = 0,8471:1:0,9323$; $\beta = 110°10'$. Außer der Tafelfläche {100} zeigen sie {110} und {001} und Verwachsungen nach (012).

	Beobachtet	Berechnet
100 : 110	38°30'	—
100 : 001	69 50	—
001 : 110	74 10	74°21'
001 : 012	23 38	—

Die optische Achsenebene ist (010). Die spitze Bisektrix ist fast normal zu {001}. Starke Doppelbrechung.

F. M. Jaeger hat nachstehende Amidoderivate der **Para-Toluolsulfonsäure** kristallographisch untersucht (Kon. Ak. van Wetensch. Amsterdam. Proceed. **23**, 347—362 [1920]). Die Substanzen sind von P. van Romburgh hergestellt worden (Proceed. Ac. sc. Amsterdam, Februari [1902]); von letzterem stammen auch die Angaben der spezifischen Gewichte. Die nahe chemische Verwandtschaft der untersuchten Verbindungen tritt in ihrer kristallographischen Ausbildung nicht deutlich zutage.

Nitro-para-Toluolsulfonamid, $C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2.NO_2$,

kristallisiert aus Äthylalkohol in dicken, klaren Kristallen, die jedoch öfters gekrümmte Flächen aufweisen; aus Äthylacetat scheiden sich gelegentlich große tafelige Individuen mit hexagonaler Umgrenzung aus. Die genauesten Messungen gaben sehr kleine, fast farblose Kristalle. Obwohl der kristallographische Winkel β von 90° nicht abweicht, gehören sie auf Grund ihrer optischen Eigenschaften dem monoklinen System an. Das Achsenverhältnis der monoklin-holoedrischen, pseudorhombischen Kristalle ergab sich zu $a:b:c = 1,2289:1:1,1812$; $\beta = 90°$. Beobachtete Formen: $q\{012\}$ vorherrschend, $r\{101\}$, $m\{110\}$ klein aber gut entwickelt und glänzend, sodann $b\{010\}$, $o\{\bar{2}12\}$, $a\{100\}$ und die äußerst kleine, oft abwesende Form $x\{\bar{7}11\}$ (?).

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$q:r = 012:101$	*51°38⅓'	—
$m:q = 110:012$	*66 46	—
$q:q = 012:0\bar{1}2$	61 3	61° 8'
$q:b = 012:010$	59 29	59 26
$q:a = 012:100$	90 0	90 0
$o:o = \bar{2}12:\bar{2}\bar{1}2$	46 4½	46 8
$o:q = \bar{2}12:012$	39 34½	39 37
$o:q = \bar{2}12:0\bar{1}2$	67 59	68 10
$m:o = \bar{1}10:\bar{2}12$	45 2	45 4
$o:r = \bar{2}12:101$	23 4	23 4
$m:q = 110:01\bar{1}$	66 50	66 46
$a:x = \bar{1}00:\bar{7}11$	18 48	19 3

Deutliche Spaltbarkeit nach {010}. Auf {012} ist der Auslöschungswinkel in bezug auf die a-Achse gleich 23°, auf {010} etwa 42°, ebenfalls in bezug auf die a-Achse. Die optische Achsenebene ist wahrscheinlich (010). Die

Dichte bei 15° = 1,612. Die topischen Parameter wurden berechnet zu $\chi : \psi : \omega$ = 5,5537 : 4,5194 : 5,3383. Schmelzpunkt = 141° C.

Para-Toluol-Sulfon-Methylamid, CH_3

$$SO_2-N\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix},$$

schmilzt bei 76° C. Aus Alkohol kristallisiert die Substanz in dünnen, durchsichtigen, farblosen, rechteckigen, kleinen Tafeln von rhombisch holoedrischer Symmetrie mit $a:b:c$ = 1,0358 : 1 : 2,6074. Die Ausbildung ist eine pseudotetragonale. Beobachtete Formen: $c\{001\}$ vorherrschend, $r\{101\}$, $q\{011\}$, $o\{121\}$.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$c:r = 001:101$	*68° 20′	—
$c:q = 001:011$	*69 1	—
$r:r = 101:10\bar{1}$	43 20	40° 20′
$q:q = 011:01\bar{1}$	41 58	41 58
$c:o = 001:121$	80 25	80 12
$o:o = 121:12\bar{1}$	18 10	18 36

Spaltbarkeit nach $\{001\}$. Die optische Achsenebene ist (100) mit c als erster Mittellinie. Der opt. Achsenwinkel ist sehr klein. Dichte bei Zimmertemperatur $d_{4°}$ = 1,340. Die topischen Parameter ergeben sich zu $\chi : \psi : \omega$ = 3,8442 : 3,7113 : 9,6770.

Nitro-*p*-Toluolsulfon-Methylamid, CH_3 (NO_2)

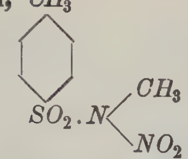
$$SO_2.NH.CH_3,$$

wird abgeleitet von Nitro-*p*-Toluol-Sulfonamid durch Substitution eines H-Atoms der NH_2-Gruppe durch CH_3. Aus Äthylacetat kristallisiert die Substanz in schönen, blaßgelben Prismen; sie schmilzt bei 91° C. Monoklinholoedrisch mit $a:b:c$ = 1,0522 : 1 : 0,3948; β = 93° 19½′. Beobachtete Formen: $m\{110\}$ vorherrschend, $a\{100\}$, $r\{101\}$, $o\{111\}$.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$m:a = 110:100$	*46° 24½′	—
$o:o = 111:1\bar{1}1$	*71 52	—
$m:o = \bar{1}10:111$	*78 18	—
$m:o = 110:111$	49 35	49° 39½′
$m:m = 110:1\bar{1}0$	87 11	87 11
$c:m = 001:110$	—	87 42½
$r:o = 101:111$	35 58	35 56

Vollkommen spaltbar nach $\{101\}$. Die Auslöschung auf a ist senkrecht, auf m geneigt zur Kante a/m. Dichte = 1,485 bei 16° C. Die topischen Achsen wurden berechnet zu $\chi : \psi : \omega$ = 7,5664 : 7,1910 : 2,8390.

P-Toluol-Sulfon-Methylnitramid, CH_3

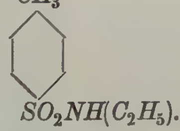


Schmelzpunkt = 60° C. Aus einem Gemisch von Ligroin und Äther kristallisiert die Substanz in fast farblosen, platten Nadeln oder in kurzen, dicken Prismen. Monoklin-holoedrisch mit $a:b:c = 1,3210:1:0,6892$; $\beta = 101°54'$. Beobachtete Formen: $q\{011\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $r\{101\}$, $m\{110\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $o\{\bar{3}11\}$.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$q:q = 011:0\bar{1}1$	*67° 59½'	—
$q:a = 011:100$	*80 9	—
$a:m = 100:110$	*52 14½	—
$q:b = 011:010$	56 0	56° 0
$a:r = 100:101$	53 14	53 21
$q:r = 011:101$	41 14	41 9
$b:m = 010:110$	37 44	37 45½
$a:\omega = 100:\bar{1}11$	74 49	75 2
$\omega:q = \bar{1}11:011$	25 1	24 49
$a:o = 100:\bar{3}11$	40 50	40 58
$o:q = \bar{3}11:011$	59 1	58 53

Spaltbarkeit ist nicht vorhanden. Der Auslöschungswinkel auf $\{010\}$ ist in bezug auf die a-Achse = 31°. Dichte bei Zimmertemperatur = 1,454. Für die topischen Achsen wurden folgende Werte erhalten: $\chi:\psi:\omega = 7,5309:5,7009:3,9291$.

Para-Toluol-Sulfon-Äthylamid, CH_3



$SO_2NH(C_2H_5)$.

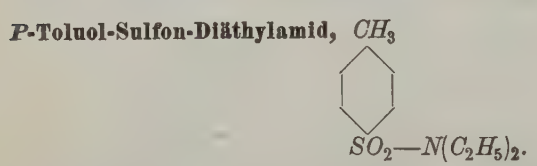
Diese Substanz schmilzt bei 64° C. Sie kristallisiert aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äther in farblosen, parallelogrammartigen, dünnen Tafeln oder in kleinen Prismen. Die Lösungen können leicht übersättigt werden. Triklin-hemiedrisch mit $a:b:c = 0,6481:1:0,4136$; $\alpha = 77°39\frac{1}{2}'$, $\beta = 88°6'$, $\gamma = 102°55\frac{1}{2}$. Beobachtete Formen: $r\{101\}$ und $v\{\bar{1}0\bar{1}\}$ stark vorherrschend, sodann $t\{\bar{1}01\}$, $s\{10\bar{1}\}$ (gewöhnlich zur Kante s/v fein gestreift), $a\{\bar{1}00\}$, $a'\{100\}$, $m\{110\}$ (immer parallel zu m/r fein gestreift), $p\{1\bar{1}0\}$, $n\{\bar{1}\bar{1}0\}$, $h\{\bar{1}10\}$, $\omega\{1\bar{2}\bar{1}\}$, $\lambda\{12\bar{1}\}$ (gewöhnlich zu m/v gestreift) und vielleicht noch $\{0\bar{1}1\}$, die jedoch nicht meßbar ist.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$a:r = 100:101$	*58° 34'	—
$a:s = 100:10\bar{1}$	*56 14	—
$a:p = 100:1\bar{1}0$	*37 11	—
$a:m = 100:110$	*29 23	—
$r:p = 101:1\bar{1}0$	58 17	—

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$r:t\ = 101:\bar{1}01$	65° 18′	65° 12′
$s:v\ = 10\bar{1}:\bar{1}0\bar{1}$	65 10	65 12
$s:p\ = 10\bar{1}:1\bar{1}0$	70 40	70 24
$s:m = 10\bar{1}:110$	56 39	56 37
$r:m = 101:110$	68 24	68 35½
$\omega:p\ = 1\bar{2}\bar{1}:1\bar{1}0$	51 2	51 13

Auf allen Flächen ist die Auslöschung in bezug auf die Kanten schief: auf r beträgt der Auslöschungswinkel etwa 46° in bezug auf r/p; auf p 36°, auf a 43°, auf m 34° in bezug auf die c-Achse. Auf r und p ist der Austritt einer optischen Achse wahrnehmbar. Dichte = 1,307. Die topischen Parameter ergeben sich zu $\chi:\psi:\omega = 4,6805:8,4202:3,4825$.

P-Toluol-Sulfon-Diäthylamid, CH_3



SO_2—$N(C_2H_5)_2$.

Schmelzpunkt = 59° C. Die Substanz kristallisiert aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äthylacetat entweder in kleinen, dünnen, farblosen Tafeln mit hexagonalen Umrissen oder in etwas dickeren, tafeligen, oft opaken Kristallen. Monoklin-holoedrisch mit $a:b:c = 1,0149:1:0,6762$; $\beta = 107°59'$. Beobachtete Formen: $a\{100\}$ vorherrschend und stark glänzend, $o\{111\}$, $q\{011\}$, $m\{110\}$, $p\{120\}$, sodann $r\{101\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $n\{210\}$, $b\{010\}$ (sehr schmal und oft fehlend). Alle Flächen mit Ausnahme von b geben gute Reflexe.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$a:o\ = 100:111$	*49° 40′	—
$a:q\ = 100:011$	*74 57	—
$a:r\ = 100:101$	*44 17½	—
$o:q\ = 111:011$	25 17	25° 17′
$q:\omega = 011:\bar{1}11$	32 18	32 20½
$\omega:a = \bar{1}11:\bar{1}00$	72 45	72 42½
$o:r\ = 111:101$	25 15	25 17
$b:o\ = 010:111$	64 45	64 43
$a:m = 100:110$	43 58½	43 59½
$m:p\ = 110:120$	18 34	18 32½
$p:b\ = 120:010$	27 23	27 23
$b:m = 010:110$	46 2	46 0½
$a:n\ = 100:210$	26 9	25 46
$n:m = 210:110$	17 59	18 13½
$a:p\ = 100:120$	62 31	62 37

Spaltbarkeit ist nicht vorhanden. Die optische Achsenebene ist (010). Sehr starke geneigte Dispersion mit $\varrho < v$. Auf {100} ist der Austritt einer optischen Achse wahrnehmbar. Dichte = 1,230 bei 15° C. Die topischen Parameter wurden berechnet zu $\chi:\psi:\omega = 6,6611:6,5633:4,4381$.

P-Toluol-Sulfon-Äthylnitramid, CH_3

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2\text{—}N\langle{}^{(C_2H_5)}_{(NO_2)},$$

kristallisiert aus Äther in dicken, farblosen Kristallen oder in Tafeln mit hexagonalen Umrissen. Schmelzpunkt = 69° C. Monoklin-holoedrisch mit $a:b:c = 1{,}0178 : 1 : 1{,}1005$; $\beta = 91°49'$. Beobachtete Formen: $c\{001\}$ stark vorherrschend und glänzend, $a\{100\}$, $m\{130\}$, $r\{\bar{2}03\}$, $\omega\{\bar{1}33\}$.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$a:c = 100:001$	88° 11′	—
$a:m = 100:130$	71 51½	—
$a:r = 100:20\bar{3}$	55 25	—
$c:r = 001:\bar{2}03$	36 24	36° 24′
$m:m = 130:1\bar{3}0$	36 27	36 17
$c:\omega = 001:\bar{1}33$	50 8	49 29
$m:\omega = \bar{1}30:133$	40 58	41 5
$c:m = 001:130$	89 24	89 26

Vollkommen spaltbar nach $\{001\}$. Auf a und auf c ist die Auslöschung zwar normal orientiert, jedoch oft von undulösem Charakter als Resultat der geometrischen Anomalien in der Struktur der Kristalle. Dichte = 1,450. Die topischen Parameter ergeben sich zu $\chi : \psi : \omega = 5{,}4115 : 5{,}3169 : 5{,}8513$.

Nitro-p-Toluol-Sulfon-Äthylnitramid, $(CH_3)C_6H_3.NO_2.SO_2.N\langle{}^{C_2H_5}_{NO_2}$

Die Substanz schmilzt bei 76° C; sie ist nur schwer in meßbaren Kristallen zu erhalten. Die untersuchten Exemplare waren aus einer heißen, gesättigten Carbon-Tetrachlorid-Lösung gewonnen bei sehr langsamen Verdunsten des Lösungsmittels. Es waren dünne, stark glänzende und durchsichtige, nach der b-Achse gestreckte Tafeln, die meist hemimorphe Ausbildung zeigten. Monoklin, vermutlich hemimorph, mit $a:b:c = 0{,}4812 : 1 : 0{,}8766$; $\beta = 94°55'$. Beobachtete Formen: $c\{001\}$ vorherrschend und glänzend, $o\{\bar{1}\bar{1}1\}$, $a\{100\}$, $b\{010\}$, $r\{705\}$ sehr schmal, oft abwesend.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$c:a = 001:100$	*85° 5′	—
$c:o = 001:\bar{1}\bar{1}1$	*67 16	—
$a:o = \bar{1}00:1\bar{1}\bar{1}$	*37 21	—
$c:r = 001:705$	64 42	64° 23′
$r:a = 705:100$	20 16	20 42
$c:b = 001:010$	89 52	90 0
$o:r = \bar{1}\bar{1}1:705$	54 23	54 24

Keine Spaltbarkeit vorhanden. Die optische Achsenebene ist (010); auf c und auf a sind exzentrische Austritte der optischen Achsen wahrnehmbar. Dichte = 1,555. Die topischen Parameter sind: $\chi : \psi : \omega = 3{,}4652 : 7{,}2001 : 6{,}3119$.

Über die von Jaeger in der gleichen Arbeit untersuchten Aminoderivate der Para-Toluolsulfonsäure, die zu den Kohlenstoffverbindungen mit mehreren Benzolringen und zu den heterozyklischen Kohlenstoffverbindungen gehören, wird an den betreffenden Stellen berichtet werden.

Nach P. Gaubert (Compt. rend. ac. sc. Paris **175**, 1414—1417 [1922]) tritt

Vanillin, $C_8H_8O_3$,

in mindestens 4 polymorphen Modifikationen auf. Aus der Schmelze kristallisieren zuerst die α-Form in feinen monoklinen, stark doppelbrechenden Nadeln und die β-Form in breiten Nadeln. Wenn die Temperatur bis etwa 40° gefallen ist, bilden sich kleine Kristalle in Form von rechteckigen, vermutlich rhombischen Prismen der γ-Form, die bei Berührung mit α- oder β-Kristallen sich sehr rasch umwandeln. Zu Ende der Kristallisation entstehen gelegentlich Kristalle, die große Ähnlichkeit mit den α-Kristallen zeigen, jedoch instabil sind (δ-Form).

Capsaicin, $HO\langle\overset{OCH_3}{\bigcirc}\rangle CH_2NHCOC_9H_{17} = C_{18}H_{27}NO_3$.

Die Konstitutionsformel dieser Verbindung hat E. K. Nelson aufgestellt, der sie aus Capsicum annuum und Capsicum fastigiatum extrahiert hat (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 1115—1121 [1919]). Die Substanz ist nach Nelson ein Vanillyl-decenoyl-Amid; sie schmilzt nach Micko (Zeitschr. f. Nahr.- u. Genußm. **1**, 818 [1898] und **2**, 411 [1899]) bei 63,5°; nach Nelson bei 64,5°. Kristallographisch-optisch ist sie von E. T. Wherry untersucht worden. U. d. M. zeigt sie Plättchen mit z. T. rechtwinkligen Umrissen, die sich jedoch leicht in unregelmäßige Fragmente aufteilen; sie sind vermutlich von monokliner Symmetrie. Die Brechungsindizes wurden bestimmt zu $\left[\frac{20}{D}\right]$: $n_\alpha = 1{,}520$, $n_\beta = 1{,}540$, $n_\gamma = 1{,}580$; $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}060$, alle $\pm$ 0,005. Rechtwinklige Täfelchen zeigen gerade Auslöschung, andere dagegen eine Auslöschungsschiefe, die 20° zu erreichen scheint. $2E$ = annähernd 50°; die Dispersion $\varrho < v$ ist groß; der optische Charakter ist positiv.

Methyl-Capsaicin, $C_{17}H_{23}NO(CH_3O)_2$,

schmilzt nach Nelson (loc. cit.) bei 77—78°. Die Resultate der Untersuchungen von Wherry lauten: Mehr oder weniger zu Bündeln vereinigte, monokline (?) Nadeln. Brechungsindizes $\left[\frac{20}{D}\right]$: $n_\alpha = 1{,}55$; $n_\beta = 1{,}58$; $n_\gamma = 1{,}60$; $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}05$, alle $\pm$ 0,01. Die Auslöschungsschiefe erreicht 45°.

Aus Methyl-Capsaicin erhielt Nelson durch Hydrolyse:

3,4-Dimethoxy-Benzylamin-Hydrochlorid, $C_9H_{13}NO_2HCl$.

Aus heißem Alkohol kristallisiert die Substanz nach Wherry in monoklinen Stäbchen und schmalen Plättchen. Brechungsindizes $\left[\frac{20}{D}\right]$: $n_\alpha = 1{,}505$; $n_\beta = 1{,}670$; $n_\gamma = 1{,}700$; $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}195$, alle $\pm$ 0,005. Die Auslöschungsschiefe erreicht 40°. Eine optische Achse sticht fast senkrecht auf der Tafelfläche aus. Die optische Achsenebene liegt senkrecht zur Tafelebene. $2E$ = annähernd 60°; die Dispersion $\varrho < v$ ist schwach; der optische Charakter ist negativ.

4-Hydroxy-3-Methoxybenzylamin-Hydrochlorid (Vanillyl-Amin-Hydrochlorid)

kristallisiert nach Wherry (in Nelson, loc. cit.) in monoklinen (?) Stäbchen, die leicht in winklige Fragmente zerfallen. Brechungsindizes $\left[\frac{20}{D}\right]$: $n_\alpha = 1,510$; $n_\beta = 1,705$; $n_\gamma = 1,735$; $n_\gamma - n_\alpha = 0,225$, alle $\pm$ 0,005. Die Auslöschungsschiefe erreicht 35°. Der optische Charakter ist negativ, die Längsrichtung ebenfalls gewöhnlich negativ. $2E = 70°$. Starke Dispersion $\varrho < v$.

Durch Neutralisation einer wässerigen Lösung des Hydrochlorids mit Natrium-Hydroxyd erhält man die Verbindung

4-Hydroxy-3-Methoxy-Benzylamin (Vanillyl-Amin), $C_8H_{11}NO_2 + (?)\,2\,H_2O$.

Bei 110° bis zu konstantem Gewicht getrocknetes Material schmilzt bei 131—133°. Da die Kristalle sehr leicht ihr Kristallisationswasser verlieren, konnten ihre kristallographisch-optischen Eigenschaften nur unvollkommen bestimmt werden. Sie gehören vermutlich dem rhombischen System an, zeigen sehr starke Doppelbrechung, gerade Auslöschung, positive Längsrichtung. Die spitze Bisektrix ist augenscheinlich die lange Achse der stäbchenförmigen Kristalle.

Aus Capsaicin wurde eine Decylensäure erhalten von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_2$.

Das Amid der Decylensäure des Capsaicins, Amid von $C_{10}H_{18}O_2$,

kristallisiert in Blättchen. n_β = zirka 1,55. Die Doppelbrechung ist schwach, $2E$ = annähernd 60°. Der optische Charakter ist positiv. Schmelzpunkt = 96—97°.

Außer den oben beschriebenen Verbindungen hat E. K. Nelson noch eine Anzahl von **Vanillyl-Acyl-Amiden** vom Typus $(4)HO(3)CH_3OC_6H_3(1)CH_2—NHCOR$ hergestellt (Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 2121—2130 [1919]). Die folgenden sind von E. T. Wherry kristallographisch-optisch beschrieben worden.

Vanillyl-Acetamid, $C_{10}H_{13}NO_3$.

Schmelzpunkt der aus siedendem Benzol kristallisierten Substanz = 84—85°. Monokline, stäbchenförmige Kristalle, die leicht in unregelmäßige Fragmente zerfallen. $n_\alpha = 1,550$, $n_\beta = 1,585$, $n_\gamma = 1,685$, $n_\gamma - n_\alpha = 0,135$, alle $\pm$ 0,005. Die Auslöschungsschiefe erreicht 30°. Die Achsenebene liegt parallel der Längsrichtung, $2E$ = zirka 110° (berechnet 115°), der optische Charakter ist positiv. Deutliche Achsendispersion.

Vanillyl-Propionamid, $C_{11}H_{15}NO_3$.

Schmelzpunkt der aus heißem Benzol rekristallisierten Substanz = 108 bis 110°. Sie bildet kurze Stäbchen und unregelmäßige Körner, die dem rhombischen System angehören. $n_\alpha = 1,495$, $n_\beta = 1,635$, $n_\gamma = 1,680$, $n_\gamma - n_\alpha = 0,185$, alle $\pm$ 0,005. Gerade Auslöschung. $2E$ um 100° (berechnet 98°), negativer optischer Charakter, deutliche Achsendispersion.

Vanillyl-*n*-Butyramid, $C_{12}H_{17}NO_3$.

Aus trockenem Äther rekristallisierte Substanz schmilzt bei 68—70°. Sie bildet kleine Stäbchen, Körner, unregelmäßige Aggregate und kristallisiert

wahrscheinlich triklin. $n_\alpha = 1{,}515$, $n_\beta = 1{,}580$, $n_\gamma = 1{,}655$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}140$, alle $\pm$ 0,005. Die Auslöschungsschiefe erreicht 45°. $2E$ ist sehr groß, der optische Charakter ist wahrscheinlich positiv. Deutliche Dispersion.

Vanillyl-Isobutyramid, $C_{12}H_{17}NO_3$.

Aus Alkohol rekristallisiert schmilzt die Substanz bei 118—120°. Die Kristalle gehören dem rhombischen System an; es sind rechtwinklige Tafeln und Pyramiden. $n_\alpha = 1{,}465$, $n_\beta = 1{,}633$, $n_\gamma = 1{,}635$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}170$, alle $\pm$ 0,005. Symmetrische Auslöschung. $2E$ zirka 18° (berechnet 17° 48′), der optische Charakter ist negativ. Deutliche Achsendispersion.

Vanillyl-*n*-Heptoylamid, $C_{15}H_{23}NO_3$.

Schmelzpunkt der aus einem Gemisch von Äther und Petroläther rekristallisierten Substanz = 59—61°. Das Kristallsystem ist wahrscheinlich das monokline. U. d. M. erscheinen Körner, die folgende Lichtbrechung zeigen: $n_\alpha = 1{,}515$, $n_\beta = 1{,}595$, $n_\gamma = 1{,}625$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}110$, alle $\pm$ 0,005. Die Auslöschung ist gelegentlich symmetrisch, gewöhnlich jedoch schief. $2E$ um 110° (ber. 107°). Der optische Charakter ist negativ, die Achsendispersion deutlich.

Vanillyl-*n*-Octoylamid, $C_{16}H_{25}NO_3$.

Aus einem Gemisch von Petroläther und Äthyläther rekristallisiert schmilzt die Verbindung bei 41—43°. Sie bildet kleine Nadeln mit annähernd: $n_\alpha = 1{,}56$, $n_\gamma = 1{,}57$. Die Auslöschung ist gerade, die Hauptzone ist negativ.

Vanillyl-*n*-Nonoylamid, $C_{17}H_{27}NO_3$.

Der Schmelzpunkt der aus Petroläther und Äther rekristallisierten Substanz = 47—52°. Die optischen Eigenschaften sind praktisch identisch mit denen des Octoylamids, mit Ausnahme der Lichtbrechung, die bestimmt wurde zu $n_\alpha = 1{,}57$, $n_\gamma = 1{,}59$.

Vanillyl-*n*-Decoylamid, $C_{18}H_{29}NO_3$.

Aus Petroläther rekristallisiert schmilzt die Verbindung bei 59—60°. Sie bildet Blättchen und Nadeln von vermutlich rhombischer Symmetrie. $n_\alpha = 1{,}545$, $n_\beta = 1{,}555$, $n_\gamma = 1{,}620$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}075$, alle $\pm$ 0,005. n_β liegt gewöhnlich parallel der Längsrichtung. Die Hauptzone ist meist negativ, die Auslöschung eine gerade. $2E$ ist klein (berechn. 23°), der optische Charakter positiv.

Vanillyl-*n*-Undecoylamid, $C_{19}H_{31}NO_3$.

Aus einem Gemisch von Petroläther und Äthyläther rekristallisiert schmilzt die Substanz bei 54—56°. Sie bildet unregelmäßig umgrenzte Tafeln von augenscheinlich trikliner Symmetrie. $n_\alpha = 1{,}515$, $n_\beta = 1{,}540$, $n_\gamma = 1{,}615$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}100$, alle $\pm$ 0,005. Schiefe Auslöschung mit variablen Winkelwerten. $2E$ um 110° (berechn. 106°). Der optische Charakter ist positiv; die Dispersion ist deutlich.

Vanillyl-*n*-Dodecoylamid, $C_{20}H_{33}NO_3$.

Schmelzpunkt der aus einem Gemisch von Petroläther und Äther rekristallisierten Substanz = 60—61°. Sie bildet vermutlich monokline Tafeln.

$n_\alpha = 1{,}52$, $n_\beta = 1{,}54$, $n_\gamma = 1{,}60$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}08$, alle $\pm$ 0,01. Die Auslöschungsschiefe erreicht 30°, die Hauptzone ist negativ. $2E$ ist mäßig groß (berechn. 100°), der optische Charakter ist positiv.

Vanillyl-Crotonylamid, $C_{12}H_{15}NO_3$.

Der Schmelzpunkt der aus siedendem Benzol rekristallisierten Substanz = 119—120°. Sie bildet Stäbchen und unregelmäßige Körner von vermutlich rhombischer Symmetrie. $n_\alpha = 1{,}515$, $n_\beta = 1{,}605$, $n_\gamma = 1{,}735$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}220$, alle $\pm$ 0,005. Gerade Auslöschung. $2E$ ist äußerst groß. Deutliche Achsendispersion.

Vanillyl-Undecenoylamid, $C_{19}H_{29}NO_3$.

Aus Petroläther rekristallisierte Substanz schmilzt bei 53—55°. Sie bildet splitterige Massen und kleine Nadeln von wahrscheinlich rhombischer Symmetrie. $n_\alpha = 1{,}55$, $n_\beta = 1{,}60$, $n_\gamma = 1{,}63$, $n_\gamma - n_\alpha$ 0,08, alle $\pm$ 0,01. Gerade Auslöschung, negative Hauptzone. $2E$ ist sehr groß. Der optische Charakter ist positiv.

Vanillyl-Benzoylamid, $C_{15}H_{15}NO_3$.

Kristallisiert aus Alkohol in Nadeln, kurzen Stäbchen und Körnern, die bei 140—142° schmelzen. Sie gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an. $n_\alpha = 1{,}590$, $n_\beta = 1{,}675$, $n_\gamma = 1{,}695$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}105$, alle $\pm$ 0,005. Gerade Auslöschung, positive Hauptzone. $2E = 85°$ (berechn. 89°). Der optische Charakter ist negativ. Deutliche Achsendispersion.

Benzoësäure, C_6H_5COOH.

P. Schläpfer und W. Fioroni (Helvetica Chim. Acta, **6**, 713—729 [1923]) bestimmten die Verbrennungswärme völlig chlorfreier, aus Wasser zweimal umkristallisierter Benzoësäure mit dem Schmelzpunkt = 121° (nach zweistündigem Trocknen bei 95° über Phosphorpentoxyd im Vakuum). Außer den von ihnen ermittelten Werten geben sie noch die wichtigsten in der Literatur vorhandenen Daten an. Sie lauten:

Autoren	Literaturangabe	Bestimmungsart	Benzoësäure: Werte aus der Original-arbeit	Benzoësäure: Wägung in Luft Cal. 15° pro g
				Mittel:
Berthelot und Recoura	A. [6] **13**, 317 (1888)	Gewöhnliche kalorimetr. Methode	—	6330
Berthelot und Vieille	A. [6] **10**, 758 (1887)			
Stohmann u. Langbein[1])	J. pr. [2] **45**, 313 (1892)	Absolute Eichung mit spez. Wärmen. Gewöhnl. kalorimetr. Methode m. Strahlungskorrekturen	—	6322,3

1) 24 Atm. Druck, Bestimmungen bei 15—18°.

Autoren	Literaturangabe	Bestimmungsart	Benzoesäure Werte aus der Originalarbeit	Benzoesäure Wägung in Luft Cal. 15° pro g
Fischer und Wrede[1])	Zeitschr. phys. Chemie **69**, 218 (1909)	Absolute elektr. Eichung mit Strahlungskorrektur	26475 Joule 6328	6333
Wrede[2])	Zeitschr. phys. Chemie **75**, 81 (1911)	Absolute elektr. Eichung mit Strahlungskorrektur	26466 Joule	—
Roth	A. **407**, 112 (1914)	Abs. elektr. Eichung	6334	6336
Dickinson[3])	Bull. Bureau of Stand. **11**, 190 (1915)	Abs. elektr. Eichung gewöhnl. u. adiabat. Arbeitsweise	6329 cal. 20° Luft	6323
Richards und Davis	Am. Soc. **42**, 1599 (1920)	Relat. adiab. Eichung durch Verbrennung 1 g Substanz gab Temp.-Erhöhung von	2,3778°	—
Henning	Zeitschr. phys. Chemie **97**, 467 (1921)	Durch Berechnung aus versch. Werten der Literatur	6320	6324,5
Verkade und Mitarbeiter	R. **41**, 241 (1922) R. **42**, 105 (1923)	Relativ, gewöhnl. Methode	—	6324
Swietoslawski und Storeczewska	Bl. [4] **31**, 654 (1922)	Relativ, Mittel aus adiab. und gewöhnl. Bestim. Temp.-Erhöhung pro g	2,6437°	—
Schläpfer und Fioroni	—	Relativ, Berechn. nach Roth	—	6324
		Berechn. nach Regnault-Pfaundler	—	6324
		Adiabat. Methode	—	6324

Kritische Betrachtungen über die Methoden der Festsetzung der Verbrennungswärme und der Messungsergebnisse finden sich in den Arbeiten: F. Henning (Zeitschr. phys. Chemie **97**, 467 [1921]), W. A. Roth (Naturwissenschaften **12**, 652 [1924]), W. Jaeger und H. v. Steinwehr (Zeitschr. phys. Chemie **114**, 59 [1925] und **119**, 214 [1926]), P. E. Verkade und J. Coops (Zeitschr. phys. Chemie **118**, 123 [1925]).

1) 15 Atm. Druck, Bestimmungen bei 16—19° nach Jaeger und Steinwehr, B. **48**, 424 (1915) sind 4,1842 Joule = 1 cal. 15°.

2) 45 Atm. Druck 16—19,4°.

3) Dickinson setzt 4,181 Joule = 1 cal. 20° und gibt $\frac{\text{cal. } 20^\circ}{\text{cal. } 15^\circ} = 0{,}99909$.

Benzoësäureanhydrid, $(C_7H_5O)_2O$.

An einem nicht völlig reinem Präparat mit dem Schmelzpunkt = 40,2° (der wahre Schmelzpunkt beträgt 42,2°) ermittelte M. Hasselblatt (Zeitschr. anorg. Chemie **119**, 324—352 [1921]) die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit (K. G.) vom äußeren Druck. Er erhielt folgende Werte:

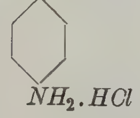
Druck	Schmelzpunkt[1]	Max. K. G.
1 kg/cm²	41,2	14,2 mm/min.
970 »	65,8	7,6 »

Kristallographische Daten von

Betulindibenzoat, $C_{30}H_{48}(OOC.C_6H_5)_2$ oder $C_{30}H_{50}(OOC.C_6H_5)_2$, finden sich in der in dieser Zeitschr. (**59**, 208—215 [1923]) publizierten Arbeit von F. Machatschki.

O. Grütter hat in dieser Zeitschr. (**62**, 313—320 [1925]) die Resultate seiner kristallographischen Untersuchungen an dem

Chlorhydrat des Ammonium-o-aminobenzoat, $COO.NH_4$



$NH_2.HCl$

veröffentlicht.

Einige Abkömmlinge des Äthylbenzols hat G. Aminoff kristallographisch untersucht (Arkiv för Kemi etc. **6**, No. 4 [1916]). Im Nachtrag des 4. Bandes der Chemischen Kristallographie von Groth findet sich auf S. 766f. ein kurzer Bericht über diese Arbeit; hier sei sie ausführlicher referiert.

Acetophenon (Methylphenylketon), $C_6H_5.CO.CH_3$,

schmilzt bei + 18°. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von — 2° bis + 2° ausgeführt. Die Substanz kristallisiert monoklin holoedrisch. $a:b:c = 1{,}0428:1:?$; $\beta = 111°10'$. Die tafelförmigen Kristalle zeigten außer der Tafelform $c\{001\}$ nur noch $m\{110\}$.

	Grenzen	Mittel	Berechnet
$m:c = (110):(001)$	74°30′— 76°17′	75°24′*	—
$m:m_1 = (110):(1\bar{1}0)$	91 1 — 91 58	91 36*	—
$m_2:c = (\bar{1}10):(001)$	103 54 —105 16	104 28	104°35′
$m:m_2 = (110):(\bar{1}10)$	88 3 — 89 7	88 33	88 24

Die Ebene der optischen Achsen ist (010); auf {001} tritt eine Bisektrix nahezu senkrecht aus.

Bromacetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.Br$.

An Kristallen, die A. Bernton nach den Angaben von R. Möhlau (Ber. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 2465 [1883]) dargestellt hatte, beobachtete Aminoff folgende Formen (in Bertrams Aufstellung, diese Zeitschr. **9**, 304 [1884] und Groth **4**, 564): {100}, {110}, {120}, {010}, {021}, {101}. Um die

1) Interpoliert aus den von W. Denecke angegebenen Zahlen (Zeitschr. anorg. Chemie **108**, 1 [1919]).

morphologische Beziehung zum Iminoäther (siehe weiter unten) hervorzuheben, schlägt Verfasser vor, die Form *q*{021} als {011} zu bezeichnen. In der neuen Aufstellung sind die beobachteten Formen: *a*{100}, *m*{110}, *l*{120}, *b*{010}, *q*{011}, *s*{102}. $a:b:c = 0,9713:1:0,4348$. Die nach {100} tafelförmigen Kristalle zeigen immer *a m q*, fast immer *s*, seltener *l* und *b*.

Winkeltabelle.

		Grenzen	Mittel	Berechnet
$a:m$	$= 100:110$	43° 46′—44° 50′	*44° 10′	—
$m:m'$	$= 110:\bar{1}10$	91 19 —91 48	91 37	91° 40′
$q:q'$	$= 011:0\bar{1}1$	46 34 —47 27	46 55	47 0
$q:q''$	$= 011:01\bar{1}$	138° 8′	133 8	133 5
$a:r$	$= 100:102$	77 10 —77 43	*77 23	—
$r:r'$	$= 102:\bar{1}02$	24 45 —25 27	25 5	25 14
$b:q$	$= 010:011$	65 48 —66 53	66 33	66 30
$a:q$	$= 100:011$	89 33 —90 16	89 52	90 0
$m:l$	$= 110:120$	18 13 —19 8	18 41	18 36
$l:b$	$= 120:010$	27 1 —27 19	27 10	27 14
$m:b$	$= 110:010$	45 55 —45 58	45 56½	45 50
$r:q$	$= 102:011$	26 27 —26 31	26 29	26 30
$m:q$	$= 110:011$	73 50 —74 17	74 0	73 52
$m:q'$	$= 110:0\bar{1}1$	106° 2′	106 2	106 8
$m:r'$	$= 110:\bar{1}02$	98 37 — 8 59	98 45	99 2
$m:r$	$= 110:102$	80 25 —81 26	80 52	80 59
$q:l$	$= 011:120$	69° 11′	69 11	69 14

Optische Achsenebene = (010). Die stumpfe Bisektrix steht senkrecht auf {100}. Der optische Achsenwinkel, in Paraffinöl gemessen ($n_{Na} = 1,4783$), ergab die Werte

	Li	*Na*	*Tl*
$2H_0 =$	117° 41′	117° 19′	117° 5′

Optisch negativ. Starke Doppelbrechung. Gute Spaltbarkeit nach {100} und {010}, weniger gute nach {001}.

Chloracetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2Cl$.

Aus dem gleichen Grunde wie bei der Bromverbindung schlägt Aminoff vor, die von Friedländer (diese Zeitschr. 3, 179 [1879] und Groth 4, 564) gewählte Aufstellung zu verändern. Das Achsenverhältnis wird zu $a:b:c = 0,9957:1:0,4270$ und die von Friedländer beobachteten Formen erhalten die Symbole: {100}, {110}, {011}, {102}.

Cyanacetophenon, $C_6H_5.CO.CH_2.CH$,

kristallisiert aus Benzol, Alkohol, Äther, Ligroïn und anderen Lösungsmitteln in kleinen, schlecht ausgebildeten Prismen oder Tafeln. Nur die Winkel einer Zone konnten gemessen werden; im Mittel wurde erhalten: (100) : (110) = 45° 25′, (110) : ($\bar{1}$10) = 89° 1′. Blättchen nach {100} löschen gerade aus. Optische Achsenebene = (010). Auf {100} tritt eine Achse aus.

Benzoylacetiminoäthyläther, $C_6H_5 . CO . CH_2 . C \langle {}^{NH}_{O . C_2H_5}$.

Die Substanz wurde von A. Bernton hergestellt. Aus Alkohol scheiden sich im allgemeinen nach $a\{100\}$ tafelige, seltener nach $c\{001\}$ abgeplattete Kristalle aus, die der rhombischen Holoedrie angehören. $a : b : c = 1,2962 : 1 : 0,5902$. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$, $s\{102\}$, $\sigma\{201\}$, $t\{302\}$, $c\{001\}$ und $\xi\{121\}$.

Winkeltabelle.

	Grenzen	Mittel	Berechnet
$a : m = 100 : 110$	52° 3′—52° 45′	*52° 21′	—
$m : m' = 110 : \bar{1}10$	74 50 —75 52	75 17	75° 18′
$r : s = 101 : 102$	11 9 —11 52	11 34	11 39
$a : s = 100 : 102$	76 40 —77 22	77 12	77 10
$a : r = 100 : 101$	65 14 —65 46	*65 31	—
$a : c = 100 : 001$	89 38 —90 14	89 58	90 0
$s : c = 102 : 001$	12 21 —12 58	12 48	12 50
$\xi : c = 121 : 001$	51 37 —51 38	51 37½	51 41
$\xi : a = 121 : 100$	73 22 —73 42	73 32	73 36
$\xi : r_1 = 121 : \bar{1}01$	63 12 —63 24	63 18	63 25
$\xi : r = 121 : 101$	46 54 —47 3	46 58½	47 3
$\xi : m = 121 : 110$	41 3 —41 17	41 10	41 15
$\xi : \xi_1 = 121 : \bar{1}21$	32 47 —33 0	32 55	32 48
$m : s_1 = 110 : \bar{1}02$	97° 42′	97 42	97 48
$a : \sigma = 100 : 201$	47 32 —47 48	47 40	47 40
$r : \sigma = 101 : 201$	17 42 —18 3	17 52½	17 51
$a : t = 100 : 302$	55° 40′	55 40	55 40
$r : t = 101 : 302$	9 47	9 47	9 51
$m : r_1 = 100 : \bar{1}01$	104 36	104 36	104 40

Gute Spaltbarkeit nach $\{100\}$. Die optischen Konstanten sind stark von der Temperatur abhängig. Bei gewöhnlicher Temperatur liegt die optische Achsenebene für *Na*- und *Li*-Licht in $\{001\}$, für *Tl*-Licht in $\{100\}$. Bei steigender Temperatur nimmt der Achsenwinkel in *Na*- und *Li*-Licht ab, in *Tl*-Licht wird er größer. In *Na*-Licht tritt Einachsigkeit bei etwa 59,5° ein. Bei dieser Temperatur geht die optische Achsenebene in $\{100\}$ über. In *Tl*-Licht wird die Substanz wahrscheinlich zwischen — 5° und — 10° einachsig. In *Li*-Licht wird Einachsigkeit nicht erreicht, da die Substanz bei 85° schmilzt; an einer Platte wurde $2E\,(Li)$ zu 28° 10′ bei 73,7° bestimmt. Die Doppelbrechung ist stark. An zwei Exemplaren wurden Verwachsungen zweier Individuen beobachtet mit parallel gestellten $\{100\}$-Flächen bei Vertauschung der *b*- und *c*-Achsen. Folgende Tabelle gibt die an den beiden Verwachsungen gemessenen Winkel an.

	I	II	Berechnet
$101 : \underline{101}$	80° 33′	—	80° 7′
$110 : \underline{110}$	69 4	68° 0′	68 6
$110 : \underline{101}$	12 10	12 55	13 10
$\bar{1}10 : \underline{101}$	63 21	—	62 8

	I	II	Berechnet
$10\bar{2}:101$	84 51	—	84 43
$\bar{1}0\bar{2}:\bar{1}02$	86 53	—	87 10
$110:001$	—	38 42	37 39
$\bar{1}10:001$	—	37 4	37 39
$100:100$	—	0 43	0 0

In Übereinstimmung mit der Theorie existiert die

Phenylglycerinsäure, $C_6H_5.CHOH.CHOH.COOH$,

in zwei inaktiven Formen, von denen eine jede in zwei optisch aktive Formen zerlegt werden kann. Ihre Konstitutionsformeln sind:

```
    C6H5          C6H5          C6H5          C6H5
     |             |             |             |
  H—C—OH       OH—C—H        H—C—OH       OH—C—H
     |             |             |             |
 OH—C—H         H—C—OH       H—C—OH       OH—C—H
     |             |             |             |
   COOH          COOH          COOH          COOH
   \_________________/         \_________________/
            I                           II
```

C. N. Riiber gelang es eine der inaktiven Säuren (mit dem Schmelzpunkt $= 141^\circ$) in die optisch aktiven Komponenten zu zerlegen (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 48, 823 [1915]). Eine kristallographische Untersuchung dieser drei Substanzen wurde von V. M. Goldschmidt ausgeführt (diese Zeitschr. 55, 123 [1915]). Siehe darüber auch Groth 4, 569. Späterhin wurde auch die zweite inaktive Säure (Schmelzpunkt $= 122^\circ$)[1] von C. N. Riiber und E. Berner (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 50, 893 [1917]) in die aktiven Komponenten zerlegt. Von E. Berner wurden sodann die razemische Säure und die rechtsdrehende kristallographisch untersucht (Videnkaps. Skrifter I. Math.-Nat. Kl. [1919] No. 4). Folgende Daten werden von ihm angegeben:

Razemische Phenylglycerinsäure.

Schmelzpunkt $= 122^\circ$ C. Dichte $= 1{,}370$. Die Kristalle wurden aus einer wässerigen Lösung bei $15—17^\circ$ C erhalten. Sie gehören der monoklinen Hemimorphie an. $a:b:c = 2{,}5605:1:1{,}7251$; $\beta = 101^\circ 27'$. Sie treten in zwei enantiomorphen Formen auf, die in Lösungen keine optische Aktivität zeigen. Beobachtete Formen: Häufig $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$; selten $\{102\}$. Die Kristalle sind nach $a\{100\}$ tafelig ausgebildet, öfters gestreckt parallel [010]. In nachstehender Tabelle sind die Resultate der Messungen angegeben, die an 15 rechten und an 12 linken Kristallen ausgeführt wurden.

---

1) Im Gegensatz zur Säure mit dem Schmelzpunkt $= 141^\circ$ ist die Säure mit dem Schmelzpunkt $= 122^\circ$ eine echte razemische Verbindung und nicht ein pseudorazemisches Konglomerat (siehe die oben angegebene ältere Literatur).

Winkel	Rechte Kr. Beob. Mittelwerte	Linke Kr. Beob. Mittelwerte	Mittel beider Formen	Berechnet
(100):(101)	48° 23′	48° 16′	48° 20′*	—
(100):(011)	84 15	84 7	84 12*	—
[010]:[01̄1]	59 52	59 58	59 54*	—
(100):(001)	78 46	78 35	78 41	78° 33′
(100):(101̄)	64 36	64 49	64 40	64 8
(100):(111)	66 14	66 5	66 11	65 57
(100):(1̄11)	113 31	113 25	113 29	114 4
(100):(1̄01)	115 28	—	115 28	115 52
(100):(110)	68 40	68 35	68 39	68 16
[010]:[001]	ca. 90	90 0	ca. 90	90 0

Vollkommene Spaltbarkeit nach $a\{100\}$, unvollkommene nach $c\{001\}$. Mittels eines Gemisches von Alkohol und Benzol erhielt Verfasser auf $\{100\}$ Ätzfiguren, die deutlich die Hemimorphie der Substanz zeigten. Die optische Achsenebene ist $\{010\}$. $2E$ = zirka 46°. Die erste Mittellinie bildet im spitzen Winkel β mit der c-Achse einen Winkel von 3°. Zwischen gekreuzten Nicols zeigen die Kristalle Auslöschungsrichtungen, die parallel [010] und [001] verlaufen.

d-Phenylglycerinsäure.

Schmelzpunkt = 95°. Dichte = 1,419. Die aus Methylal-Benzol erhaltenen Kristalle sind monoklin-hemimorph. $a:b:c = 2{,}5408:1:2{,}2216$; $\beta = 90° 40'$. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $c\{001\}$. Unvollkommene Spaltbarkeit parallel $\{110\}$ und $\{001\}$.

Winkelwerte	Grenzen	Mittel	Berechnet
(100):(101)	47° 51′—49° 9′	48° 27′*	—
(100):(101̄)	48 19 —49 52	49 12*	—
(100):(110)	68 9 —68 56	68 31*	—
(100):(001)	88 59 —89 58	89 41	89° 20′
[010]:[001]	89 53 —90 24	90 10	90 0

Durch Ätzfiguren auf $\{100\}$ wird die Hemimorphie der Kristalle bestätigt. Die optische Achsenebene ist (010). $2E$ = zirka 94°. Die erste Mittellinie ist annähernd parallel der a-Achse. Die topischen Parameter berechnete Berner zu:

$\chi = 7{,}1960$, $\psi = 2{,}8322$, $\omega = 6{,}2920$ für die aktive Komponente der Säure von 122°,

$\chi = 6{,}6281$, $\psi = 3{,}0300$, $\omega = 6{,}3001$ für die aktive Komponente der Säure von 141°.

(Für die Dichte der Säure von 141° gibt Goldschmidt, loc. cit., 1,451 an; späterhin wurde jedoch von ihm sowie von E. Berner der Wert 1,442 erhalten.)

Die Schmelzkurve zwischen der aktiven und der inaktiven Säure (122°) hat eine Gestalt, die charakteristisch ist für echte razemische Verbindungen (H. W. B. Roozeboom, Zeitschr. phys. Chem. 28, 494 [1899]). Berner gibt folgende Daten für verschiedene Mischungen an:

100%	Rechtssäure	0%	raz.	Säure	Schmelzpunkt	= 95°
95	»	5	»	»	»	93
75	»	25	»	»	»	91
60	»	40	»	»	»	102
50	»	50	»	»	»	115
25	»	75	»	»	»	118
0	»	100	»	»	»	122

In der gleichen Arbeit berichtet E. Berner noch über seine Untersuchungen an den

Phenyl-β-Bromo-α-Hydroxypropionsäuren, $C_6H_5 . CHBr . CHOH . COOH.$

A. Säure mit dem Schmelzpunkt 165° und ihre optisch aktiven Komponenten.

Kristalle der razemischen Säure wurden durch langsames Verdunsten einer Lösung in wasserfreiem Äther erhalten, die aktiven Komponenten wurden aus Chloroform kristallisiert.

Die razemische Säure mit dem Schmelzpunkt 165° und der Dichte 1,676 kristallisiert entweder in der monoklinen Holoedrie oder in der monoklinen Hemiedrie. $a:b:c = 1,822:1:0,999$; $\beta = 92° 42'$. Alle untersuchten Kristalle waren Zwillinge mit $a(100)$ als Zwillingsebene; sie zeigen einen einspringenden Winkel zwischen den beiden Basisflächen. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $p\{310\}$, $x\{11\bar{2}\}$, $v\{12\bar{1}\}$.

Winkelwerte	Grenzen	Mittel	Berechnet
(100):(110)	59°24′—62°48′	61°12′*	—
(100):(001)	86 3 —87 35	87 17*	—
[010]:[011]	26 23 —26 47	26 34*	—
(100):(310)	29 30 —32 10	30 45	31°14′
(100):(12$\bar{1}$)	77 23 —78 39	77 48	77 20
(100):(11$\bar{2}$)	77 57 —79 48	78 59	78 40
[001]:[010]	62 35 —63 53	63 11	63 26
[001]:[010]	89 38 —90 30	90 10	90 0

Unvollkommene Spaltbarkeit parallel $b\{010\}$ und $c\{001\}$. Die optische Achsenebene liegt fast senkrecht zu $a\{100\}$; die erste Mittellinie liegt in der a-c-Ebene. Auf $\{100\}$ ist eine Interferenzfigur wahrnehmbar, welche die Zwillingsbildung parallel a demonstriert.

Die aktiven Säuren schmelzen bei 143°. Dichte der d- und der l-Komponente = 1,700. Sie kristallisieren in der monoklinen Hemimorphie. $a:b:c = 1,9862:1:0,8564$; $\beta = 94° 11'$. Die Kristalle sind parallel [010] gestreckt. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $s\{101\}$, $\sigma\{10\bar{1}\}$, $r\{301\}$, $\varrho\{30\bar{1}\}$ und selten $\{501\}$, $i\{454\}$. Die Resultate der Winkelmessungen lauten:

	Rechtssäure (Mittelwerte)	Linkssäure (Mittelwerte)	Mittelwerte der beiden Formen	Berechnet
(100):(101)	63° 9′	63°13′	63°11′*	—
(100):(10$\bar{1}$)	70 12	70 16	70 14*	—
(100):(110)	63 11	63 15	63 13*	—
(100):(301)	35 51	—	35 51	36° 7′

	Rechtssäure (Mittelwerte)	Linkssäure (Mittelwerte)	Mittelwerte der beiden Formen	Berechnet
(100) : (3̄01)	39° 10′	39° 1′	39° 6′	39° 15′
(100) : (5̄01)	—	25 43	25 43	25 35
(100) : (454)	ca. 70	—	ca. 70	70 58
[010] : [045]	ca. 46	—	ca. 46	46 57
[010] : [001]	89 57	90 3	90 0	90 0

Vollkommene Spaltbarkeit parallel $a\{100\}$, unvollkommene parallel $b\{010\}$. Mittels Alkohol erhält man auf $a\{100\}$ Ätzfiguren, welche die Enantiomorphie der *d*- und *l*-Säuren deutlich erkennen lassen.

Die optische Achsenebene ist $b\{010\}$. $2E$ = ca. 88°. Die erste Mittellinie ist im stumpfen Winkel β um 10° gegen die *c*-Achse geneigt.

B. Phenyl-β-Bromo-α-Hydroxypropionsäure mit dem Schmelzpunkt 157° und ihre optisch aktiven Komponenten.

Die razemische Säure (Dichte = 1,674) kristallisiert in der monoklinen Holoedrie oder Hemiedrie. $a:b:c = 1{,}814:1:0{,}976$; $\beta = 93°21'$. Alle untersuchten Kristalle waren Zwillinge mit $a(100)$ als Zwillingsebene. Die Zwillingsnatur läßt sich auch hier durch den einspringenden Winkel zwischen den Basisflächen erkennen. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $p\{310\}$, $v\{12\bar{1}\}$.

Winkelwerte	Grenzen	Mittel	Berechnet
(100) : (310)	30° 1′—32° 30′	31° 8′*	—
(100) : (001)	85 55—87 28	86 39*	—
[010] : [011]	25 39—27 26	26 44*	—
(100) : (110)	59 18—62 7	60 52	61° 6′
(100) : (12̄1)	76 30—78 40	77 43	77 35
[001] : [010]	—	ca. 90	90 0

Unvollkommene Spaltbarkeit nach $b\{010\}$ und $c\{001\}$. Die optische Achsenebene liegt fast senkrecht zu $a\{100\}$; die erste Mittellinie liegt in der *a*-*c*-Ebene. Die Interferenzfigur auf $a\{100\}$ demonstriert die Zwillingsbildung parallel $a\{100\}$.

Die aktiven Säuren schmelzen bei 138°. Dichte der *d*- und der *l*-Komponente = 1,700. Sie kristallisieren monoklin-hemimorph. $a:b:c = 1{,}9840:1:0{,}8543$; $\beta = 94°5'$. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $s\{101\}$, $\sigma\{10\bar{1}\}$, $\varrho\{30\bar{1}\}$.

Winkelwerte.

	Rechtssäure (Mittelwerte)	Linkssäure (Mittelwerte)	Mittel der beiden Formen	Berechnet
(100) : (101)	63° 28′	63° 7′	63° 17,5′*	—
(100) : (10̄1)	70 12,5	70 8	70 10,5*	—
(100) : (110)	63 14	63 10	63 12*	—
(100) : (30̄1)	39 15,5	39 17	39 16	39° 14,5′
[010] : [001]	89 57	90 2,5	89 59,5	90 0

Vollkommene Spaltbarkeit parallel $a\{100\}$, unvollkommene parallel $b\{010\}$. Ätzfiguren auf $a\{100\}$ lassen die Enantiomorphie der *d*- und *l*-Säuren er-

kennen. Die optische Achsenebene ist $b\{010\}$. $2E$ = zirka 88°. Die erste Mittellinie ist im stumpfen Winkel β um etwa 10° gegen die c-Ache geneigt.

Aus den Schmelzkurven der Phenyl-β-Bromo-α-Hydroxypropionsäuren ist die echte razemische Natur der beiden inaktiven Säuren ersichtlich. Berner gibt folgende Daten an:

Schmelzpunkte von Gemischen der inaktiven Säure (165°) und ihrer d-Komponente.

100%	raz. Säure	0%	d-Säure	Schmelzpunkt		165°
75	»	»	25	»	»	150
50	»	»	50	»	»	140,5
37	»	»	63	»	»	135,5
25	»	»	75	»	»	138
0	»	»	100	»	»	143

Schmelzpunkte von Gemischen der inaktiven Säure (157°) und ihrer d-Komponente.

100%	raz. Säure	0%	d-Säure	Schmelzpunkt		157°
75	»	»	25	»	»	144
50	»	»	50	»	»	134
37	»	»	63	»	»	133
25	»	»	75	»	»	135
0	»	»	100	»	»	138

Auch in der Löslichkeit der Säuren läßt sich die razemische Natur erkennen: Eine gesättigte Lösung der inaktiven Säure in Chloroform ist für die aktive Komponente nicht gesättigt (siehe Roozeboom, loc. cit.).

In dieser Zeitschr. (**56**, 489—494 [1921]) hat E. Berner die Resultate der Untersuchungen veröffentlicht, die er an den stereoisomeren **Phenyl-α-brom-β-oxypropionsäuren** und ihren optisch aktiven Komponenten ausgeführt hat.

Über kristallographische und optische Untersuchungen an **Chlortyrosinen**, an **Monobromtyrosin** und an **Dichlortyramin** siehe die Artikel von W. R. Zartner in dieser Zeitschr. (**59**, 555—557 [1924] und **62**, 144f. [1925]).

Aus Röntgenogrammen berechneten K. Becker und W. Jancke (Zeitschr. f. phys. Chem. **99**, 242—266 [1921]) das Achsenverhältnis für gepreßte Substanz folgender Verbindungen:

trans-Zimtsäure (trans-β-Phenylacrylsäure), $C_6H_5.CH:CH.COOH$.
$a:b:c = 0{,}821:1:0{,}301$; $\beta = 98°60'$ (monoklin).

Hydrozimtsäure (β-Phenylpropionsäure), $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$.
$a:b:c = 1{,}848:1:0{,}759$; $\beta = 103°60'$ (monoklin).

Phtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$.
$a:b:c = 1{,}305:1:0{,}716$; $\beta = 94°60'$ (monoklin).

Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4(CO)_2O$.
$a:b:c = 0{,}567:1:0{,}429$ (rhombisch).

Methylcinnamat des Menthyl, $C_6H_5-CH=C(CH_3)-CO_2-C_{10}H_{19}$.

Schmelzpunkt = 54°. Dichte = 1,420. An durchsichtigen, farblosen Kristallen, die aus alkoholischer Lösung erhalten waren, bestimmte L. Longchambon (Bull. soc. fr. de minéral. 48, 367—372 [1926]): Monokline Hemimorphie. $a:b:c = 0{,}6738:1:0{,}4255$; $\beta = 97°\,23'$.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
100 : 110	33° 45′	*
100 : 001	82 37	*
001 : $\bar{1}$01	34 13	*
110 : 120	19 27	19° 26′
001 : $\bar{1}$11	39 20	39 20
$\bar{1}$01 : $\bar{1}$11	20 40	20 45
$\bar{1}$10 : $\bar{1}$11	56 47	56 48
001 : 110	83 51	83 52

Häufig treten auf: {100}, {010}, {001}, {110}, {120}, {101}. Nach {001} vollkommene Spaltbarkeit. Die stumpfe Bisektrix ist die *b*-Achse; die optische Achsenebene schließt mit der *c*-Achse im stumpfen ∡ β einen Winkel von 51° 30′ ein. Sehr starke Doppelbrechung. Infolge des Drehungsvermögens der Schwingungsebene ist im monochromatischen Licht die Auslöschung auf (010) unvollständig; der Drehungswinkel beträgt in Richtung der optischen Achsen 5° pro mm.

Über Strukturbeobachtungen an der zweiten kristallinflüssigen Phase des **Anisal-*p*-Aminozimtsäureäthylesters** siehe in dieser Zeitschr. (**60**, 349—360 [1924]) den Artikel von R. Feldtkeller und R. Walter.

M. Hasselblatt ermittelte für eine Reihe von Verbindungen die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit vom äußeren Druck (Zeitschr. f. anorg. Chemie **119**, 325—367 [1921]). Für die nachstehenden Substanzen gibt er folgende Werte an:

α-Chlorzimtaldehyd, $C_6H_5.CH:CCl.COH$.

Druck	Schmelzpunkt[1]	Max. K.G.
1 kg/cm²	32,0°	56 mm/min
2000 »	60,2	45 »

Das Präparat war einigemal aus dem Schmelzfluß umkristallisiert. Seine max. K.G., 56 mm/min, bleibt etwas hinter dem Wert 60 mm/min zurück, den A. Bogojawlensky und N. Ssacharow (Sitz.-Ber. Naturf. Ges. Univ. Dorpat (Jurjew) **15**, 197 [1906]) für ein sorgfältig gereinigtes Präparat fanden. Der »wahre« Schmelzpunkt = 32,6°.

Für Apiol, $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H(C_3H_5)(OCH_3)_2$,

wurde die maximale K.G. der stabilen Modifikation bei 1 kg/cm² zu 6,9 mm/min bestimmt, die der instabilen Form zu 15,2 mm/min. Es liegt

1) Bestimmt von N. Kultascheff (Sitz.-Ber. Naturf. Ges. a. d. Univ. Dorpat (Jurjew) **20**, 47 [1911].

hier folglich der seltene Fall vor, daß die K.-G. der instabilen Form die der stabilen übertrifft (G. Tammann (Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 51 [1899]) gibt 7,1 bzw. 14,3 mm/min an). Bei 1000 kg/cm² Druck nimmt die maximale K.G. in beiden Fällen ab; sie beträgt für die stabile Modifikation 5,25 mm/min, für die instabile 10,3 mm/min.

Cumarin, $C_6H_4\langle\begin{array}{l}CH:CH\\ \quad\;\;|\\ O—CO.\end{array}$

Kristallographische Angaben finden sich in der Arbeit von H. Steinmetz (diese Zeitschr. **56**, 157—166 [1921]).

Methylphenylbutadiin, $C_6H_5-C{\equiv}C-C{\equiv}C-CH_3$.

Diese Substanz wurde von Ch. Prévost dargestellt (Compt. rend. ac. sc. Paris **180**, 1851—1853 [1925]). Schmelzpunkt = 22,3°. Große Kristalle sind leicht zu erhalten. Sie gehören dem rhombischen System an und bilden rechtwinklige Tafeln, die mit zahlreichen Facetten versehen sind. Die Kristalle zeichnen sich durch beträchtliche Achsendispersion aus: sie sind nämlich deutlich optisch einachsig für die D-Linie, wobei die optische Achse senkrecht zur Tafelfläche steht, und stark zweiachsig für andere Wellenlängen.

***d*-Benzalcampher (Benzylidencampher),** $C_6H_5.CH:\begin{array}{l}C\;\;\;CH——CH_2\\ |\quad\;\dot{C}(CH_3)_2\;\;|\\ CO—\dot{C}(CH_3)—CH_2.\end{array}$

L. Longchambon ermittelte das Drehungsvermögen dieser Substanz (Bull. soc. fr. min. **45**, 161—252 [1922]). Eine Lamelle von 1 mm Dicke dreht in Richtung der optischen Achse die Schwingungsebene um

	+ 8,18°	+ 8,6°	+ 10°	+ 20,2°
bei λ =	D	578	546	436 $\mu\mu$.

Für **Anisalcampher,** $C_6H_4(O.CH_3).CH:\begin{array}{l}C—CH——CH_2\\ |\quad\;\dot{C}(CH_3)_2\;\;|\\ CO—\dot{C}(CH_3)—CH_2,\end{array}$

gibt L. Longchambon (loc. cit.) für ein 1 mm dickes Präparat folgende Werte an:

	— 36,2°	— 38°	— 44°	— 82°
bei λ =	D	579	556	436 $\mu\mu$.

Kristalle der Verbindung

Benzyliden-methylcamphanketon, $C_8H_{14}\langle\begin{array}{l}CH.CO.CH:CH.C_6H_5\\ |\\ CH_2\end{array}$,

hat O. Grütter untersucht und die Ergebnisse in dieser Zeitschr. (**62**, 314—320 [1925]) veröffentlicht.

C. Abkömmlinge höher methylierter Benzolringe.

Phtalsäure und Phtalsäureanhydrid.

Die von K. Becker und W. Jancke für gepreßte Substanzen errechneten Werte des Achsenverhältnisses sind auf S. 210 angegeben.

s-Acetxylid, $(CH_3)_2 . C_6H_3 . NH . OCCH_3$.

H. L. Haller und E. Q. Adams stellten diese Verbindung auf zwei verschiedene Arten her, indem sie das eine Mal als Ausgangsprodukt *m*, 4-Xylidin gebrauchten, das andere Mal Mesitylen (Journ. Amer. chem. soc. **41**, 1840 bis 1842 [1920]). Der Schmelzpunkt der erhaltenen Präparate sowie ihrer Mischungen liegt zwischen 139,6° und 140,2°. Von E. T. Wherry wurden die aus Alkohol rekristallisierten Produkte mikroskopisch untersucht und als identisch befunden. Die Substanz bildet Tafeln, die ziemlich unregelmäßige Umrisse zeigen und vermutlich der monoklinen Symmetrie angehören mit {010} als Tafelebene. Für die *D*-Linie wurde bestimmt: $n_\alpha = 1{,}45$, $n_\gamma = 1{,}69$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}24$. Negative Hauptzone. Die Auslöschungsschiefe in bezug auf öfters anwesende Kanten beträgt 12°. In konvergentem Licht ist keine definitive Interferenzfigur wahrnehmbar, da wahrscheinlich senkrecht zur Tafelfläche die optische Normale steht.

Dibromo-dipara-Xylylzinn, $Br_2Sn[C_6H_3(CH_3)_2]_2$.

Nach H. Buttgenbach (Mém. de la Soc. r. des sc. de Liège [3] **12** [1924]) kristallisiert diese Verbindung in Blättchen, die hexagonale Umrisse zeigen. Senkrecht zu der Tafelebene steht die spitze, positive Bisektrix. $2E = 72°$. Starke Doppelbrechung.

Thymol (1-Methyl-4-Methoäthylphenol), $C_6H_3(OH)(CH_3) . CH(CH_3)_2$.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken und Temperaturen wurde von M. Hasselblatt ermittelt (Zeitschr. f. anorg. Chemie **119**, 325—367 [1921]). Als Schmelzpunkt des Präparats wurde 49,8° gefunden, der »wahre« Schmelzpunkt wurde von Hasselblatt nach einem früher von ihm beschriebenen Verfahren (Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 1 [1913]) aus der Unschärfe des Schmelzpunktes zu 49,95° berechnet. Nach E. A. Block (Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 403 [1913]) beträgt der Schmelzpunkt des Thymols bei 1 kg/cm² 49,20°, 1000 kg/cm² 67,43°, 2000 kg/cm² 82,50.

Für die Abhängigkeit der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit von Druck und Temperatur geben nachstehende Werte Aufschluß.

$p = 1$ kg/cm²

t°	K.G. mm/min
45,7	0,6
42,8	0,95
38,0	3,55
30,5	5,5
24,3	9,1
23,9	9,0
19,9	10,1
18,0	9,9
17,5	10,4
14,5	10,4; 10,5; 10,4
8,7	10,1; 10,4

Max. K.G. 10,5 mm/min

$p = 1000$ kg/cm²

t°	K.G. mm/min
47,8	4,2
43,8	4,7
38,6	5,3
30,0	5,3
29,4	5,5
19,5	4,7
11,1	3,8

Max. K.-G. 5,4 mm/min.

$p = 2000$ kg/cm²

t°	K.G. mm/min
48,0	2,7; 3,0
42,0	2,6; 2,7.
35,5	2,0; 2,0

Max. K.G. 2,8 mm/min

Aluminiummellithat-18 Hydrat (Mellith, Honigstein), $C_6(COO)_6Al_2 . 18 H_2O$.

Nach den bei Groth 4, 764 angegebenen Daten berechnete E. T. Wherry (Journ. Wash. Ac. sc. 8, 277—327 [1918]) das Refraktionsverhältnis dieser Substanz $R_\omega : R_\varepsilon$, wo $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ (siehe diese Auszüge 63, 361 [1926]). Es ergab sich, daß bei dieser Verbindung das Refraktionsverhältnis nur annähernd umgekehrt proportional zu dem Achsenverhältnis ist, wie nachstehende Zahlen zeigen:

ω	ε	R_ω/R_ε	c/a
1,539	1,511	1,046	1,055

E. O. von Lippmann (Ber. der Deutsch. Chem. Ges. 50, 236—238 [1917]) entdeckte in einer kleinen Höhlung inmitten gewöhnlicher erdiger Braunkohle, über welcher im Verlauf von etwa 2 Jahren tonerdehaltiger Schlamm gelegen hatte, eine Gruppe haselnußgroßer, auffällig gut ausgebildeter Honigsteinkristalle von schön hellgelber Farbe. Eine von H. Siber ausgeführte Analyse ergab 45,50% Kristallwasser und 7,68% Al, während sich für $C_6(COO)_6Al_2 + 18 H_2O$ 45,37% Wasser und 7,59% Al berechnet.

Über ein Vorkommen von

Mellitsäure, $C_6(COOH)_6$,

in einer schwarzen, humusartigen, der allmähligen Zersetzung konzentrierter reiner Zuckerlösung bei Fabrikstemperatur entstammenden Masse hatte E. O. Lippmann schon im Jahre 1894 (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 27, 3408) berichtet; ein zweiter Fall gleicher Art wurde von ihm gelegentlich des Herausnehmens einer alten kupfernen Zweigleitung entdeckt (loc. cit. bei Honigstein). Diese war erfüllt von einer sehr lockeren, fast trockenen, kohligen, glänzend schwarzen Substanz, aus deren feinem Pulver Alkohol mit Leichtigkeit eine Säure aufnahm, die sich nach zweimaligem Umkristallisieren als reine Mellitsäure erwies: sie bildete feine, weiße Nadeln, schmolz erst weit oberhalb 200° unter Zersetzung, löste sich leicht in Wasser und Alkohol, gab beim Erhitzen mit Natronkalk Benzol und lieferte das Bariumsalz, $C_{12}O_{12}Ba_3 + 3 H_2O$, dessen weiße, glänzende, in Wasser und Alkohol unlösliche Nadeln 51,28% Ba enthielten (ber. 51,37%).

In den vorstehenden Auszügen finden sich Angaben über folgende Kristallarten:

Die Angaben entstammen den Arbeiten folgender Autoren:

Bücherbesprechungen.

J. Spielrein: **Lehrbuch der Vektorrechnung** nach den Bedürfnissen in der technischen Mechanik und Elektrizitätslehre. II. Aufl. Stuttgart, K. Wittwer 1926. XVI und 434 S. nebst 40 S. Formelsammlung. Preis geb. ℳ 27,—.

Der Vektorrechnung ist in den Kreisen der Kristallographen die gleiche Aufnahme zu wünschen, die ihr bei den Physikern in der Entwicklung der letzten 20 Jahre beschieden gewesen ist. Prägnanz, Anschaulichkeit und Hervorhebung der geometrischen Invarianten sind ihre Vorzüge. Manche der umständlichen und dem Physiker sehr altmodisch erscheinenden Formeln der kristallographischen Lehrbücher würden verschwinden, sobald die Bezeichnungsweise der Vektoralgebra Gemeingut der Kristallographen geworden wäre. Einen schönen Vorstoß in dieser Richtung hat P. Niggli in seinem Lehrbuch der Mineralogie gemacht; aber ein Lehrbuch der Mineralogie ist nicht der Ort, die Elemente der Vektoralgebra auseinanderzusetzen. Ein kurzes, auf die Bedürfnisse des Kristalllographen zugeschnittenes Lehrbuch der Vektorrechnung (das z. B. den am Goniometer benötigten Teil der sphärischen Trigonometrie vektoriell ableitet) wäre zu wünschen. — Das Spielreinsche Buch enthält viel mehr, als für die primitiven Bedürfnisse erforderlich ist. Es ist in gewissem Sinn mehr ein Handbuch als ein Lehrbuch. In dieser Vollständigkeit möchte ich nicht seine Bedeutung für den Kristallographen erblicken, der meist nur einen Teil des gebotenen Stoffes verwerten wird, bis einmal die vektorielle Methode in seiner Wissenschaft verbreiteter geworden sein wird. Aber die große Klarheit der Darstellung, die zahlreichen und interessanten Übungsbeispiele (deren Lösungen kurz angegeben werden) und die unerschrockene Erörterung der auftretenden Schwierigkeiten sind große Vorzüge dieses Werkes. Zwei Drittel des Buches behandeln die Vektoralgebra und Vektoranalysis; das letzte Drittel die Affinorrechnung, d. h. die Lehre von den linearen Vektorfunktionen. Der enge Zusammenhang mit der Mechanik und Elektrodynamik, der als Charakteristikum des Buches im Titel hervorgehoben ist, tritt überall erläuternd und anregend hervor. Bei einer weiteren Auflage wäre es sehr erwünscht, wenn in dem dritten Teil (Affinoren) öfters auf die hierfür sehr geeignete Kristallphysik exemplifiziert würde.

P. P. Ewald, Stuttgart.

XIII. Röntgenographische Untersuchung des tetragonal kristallisierenden Quecksilberzyanids.

Von

O. Hassel in Oslo.

In der Hoffnung wesentliche Beiträge zu der Bestimmung des Gitters des kristallisierten $Hg(CN)_2$ liefern zu können, insbesondere zu entscheiden, ob das Gitter den Typ eines ausgesprochenen Molekülgitters besitzt, wurde die röntgenographische Bestimmung desselben in Angriff genommen. Es war uns von vornherein klar, daß durch die hohe Atomnummer des *Hg* im Vergleich zu den anderen beteiligten Atomen röntgenographisch im wesentlichen die Wirkung dieser zur Geltung kommen würde, und so die Lokalisierung der *C*- und *N*-Atome eventuell nicht eindeutig durchzuführen wäre. Da die Struktur uns aber besonders interessierte[1]), haben wir die Untersuchung so weit durchgeführt wie es uns unter den gegebenen Bedingungen möglich war.

Die anfangs angefertigten Pulverdiagramme waren sehr linienreich, und wir haben es vorgezogen statt aus diesen eine Elementarzellenberechnung vorzunehmen, die nötigen Drehdiagramme (in der Polanyischen Ausführung) aufzunehmen um die Elementarzelle direkt zu bestimmen. Es zeigte sich, daß die Kristalle bei verhältnismäßig schneller Entstehung aus heißer wässeriger Lösung die Tendenz besitzen, in der Richtung der tetragonalen Achse besonders stark zu wachsen und sehr dünne Prismen zu liefern, welche für die Aufnahme von Drehdiagrammen um diese Achse besonders geeignet sind. Die für Aufnahmen um anderen Richtungen geeignetsten Kristalle wurden durch langsames Abdunstenlassen der wässerigen Lösung bei Zimmertemperatur erhalten.

Die Schichtlinienvermessungen und die entsprechenden daraus erhaltenen Identitätsperioden der Diagramme um [001], [100] und [201] sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Wie aus der Tabelle I hervorgeht, ist das röntgenographisch bestimmte Achsenverhältnis gleich 0,922, also das doppelte von dem kristallographisch bestimmten ($c : a = 0,4596$). Da aus dem sehr linienreichen und genau zu vermessenen Drehdiagramm um [001] die Innen-

1) Die Gitter der Cyanide sind meistens noch nicht untersucht worden.

Tabelle I.

Schichtlinienvermessungen und Identitätsperioden der Drehdiagramme um [001], [100] und [201]. *Cu*-Strahlung. $\lambda = 1,54$ Å; $2r = 5,72$ cm.

Nr.	$2e$	$\cot g\,\mu$	$\cos\mu$	Ident.	Ident. im Mittel
1. Diagramm um die tetragonale Achsenrichtung [001]:					
1	1,00	0,175	0,173	8,91	
2	2,09	0,365	0,343	8,98	8,92
3	3,50	0,613	0,522	8,88	
2. Diagramm um die *a*-Achse [100]:					
1	0,93	0,160	0,158	9,74	
2	1,96	0,343	0,324	9,55	9,67
3	3,11	0,544	0,478	9,68	
4	4,68	0,820	0,634	9,69	
3. Diagramm um die [201]-Richtung:					
4	1,76	0,307	0,294	20,9	21,1
8	4,06	0,712	0,580	21,2	

zentrierung des Elementarkörpers eindeutig folgt, haben wir von der Aufnahme eines Diagramms um die [111]-Richtung abgesehen. In der Tabelle II ist die Indizierung des Diagrammes um [001], und teilweise auch diejenige der beiden anderen Drehdiagramme wiedergegeben. Die quadratische Form lautet mit den gefundenen Perioden der *a*- und *c*-Richtung:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0,00632_7\ (h^2 + k^2) + 0,00747_7\ l^2.$$

Als Kontrolle der Bestimmung der beiden Perioden der *a*- und *c*-Richtung dient diejenige der [201]-Richtung die sich zu $\sqrt{(2 \cdot 9,67)^2 + 8,92^2} = 21,3$ berechnet und gleich 21,1 gefunden wurde.

Tabelle II.

Drehdiagramm um die tetragonale Achsenrichtung [001]. *Cu*-Strahlung, $\lambda = 1,54$ Å. Durchmesser der Kamera = 5,72 cm.

a) Äquator:

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität
1,84	9° 12′	0,157	0,159	2 0 0	st.
2,62	13 6	0,227	0,225	2 2 0	mst.
2,88	14 24	0,257	0,252	3 1 0	schw.
3,31	16 33	0,285	0,286	β4 0 0	schw.
3,71	18 33	0,318	0,317	4 0 0	st.
4,15	20 45	0,354	0,353	4 2 0	st.
4,77	23 51	0,404	0,405	5 1 0	mst.

Tabelle II (Fortsetzung).

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität
5,31	26° 33′	0,447	0,450	4 4 0	schw.
5,68	28 24	0,476	0,476	6 0 0	mst.
6,01	30 3	0,501	0,503	6 2 0	st.
6,80	34	0,559	0,563	7 1 0	st.
6,92	34 36	0,568	0,573	6 4 0	schw.
7,41	37 3	0,603	0,606	7 3 0	schw.
8,12	40 36	0,651	0,655	8 2 0	schw.
8,57	42 51	0,680	0,679	β9 3 0	s. schw.
9,18	45 54	0,718	0,720	9 1 0	st.
9,76	48 48	0,753	0,755	9 3 0	mst.
10,47	52 21	0,792	0,795	8 6 0, 10 0 0	schw.
10,92	54 36	0.815	0,819	9 5 0	st.
12,21	61 3	0,875	0,875	11 1 0	st.
12,90	64 30	0,909	0,909	11 3 0, 7 9 0	st.

b) Erste Schichtlinie:

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität
2,09	11° 30′	0,192	0,198	2 1 1	schw.
2,80	14 45	0,255	0,254	3 0 1	mst.
3,34	17 18	0,298	0,299	3 2 1	schw.
3,83	19 45	0,338	0,340	4 1 1	mst.
4,69	23 50	0,404	0,407	5 0 1, 4 3 1	st.
5,09	25 47	0,435	0,436	5 2 1	mst.
5,80	29 15	0,489	0,492	6 1 1	mst.
6,11	30 48	0,513	0,516	5 4 1	mst.
6,45	32 25	0,536	0,541	6 3 1	mst.
6,79	34 8	0,561	0,564	7 0 1	schw.
7,10	35 38	0,583	0,584	7 2 1	mst.
7,68	38 30	0,623	0,626	6 5 1	mst.
7,99	40 2	0,643	0,646	8 1 1	mst.—st.
8,58	42 57	0,682	0,685	8 3 1	schw.
9,21	46 2	0,719	0,721	9 0 1	s. schw.
9,44	47 10	0,733	0,738	9 2 1	st.
9,73	48 35	0,750	0,755	8 5 1	schw.—mst.
10,38	51 47	0,786	0,786	9 4 1	schw.—mst.
10,69	53 20	0,802	0,805	10 1 1	schw.
11,27	56 10	0,831	0,834	10 3 1	schw.
11,61	57 50	0,847	0,851	8 7 1	mst.
11,92	59 20	0,860	0,864	9 6 1	mst.
12,28	61 7	0,876	0,878	11 0 1	s. schw.
12,67	63	0,891	0,893	{11 2 1 10 5 1	mst.
14,77	73 10	0,957	0,960	{9 8 1 12 1 1	st

Tabelle II (Fortsetzung).

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität
		c) Zweite Schichtlinie:			
1,27	12° 0′	0,208	0,206	1 1 2	s. st.
2,99	17 55	0,308	0,308	3 1 2	st.
4,03	22 13	0,378	0,379	3 3 2	schw.
4,91	26 5	0,440	0,440	5 1 2	st.
5,66	29 25	0,491	0,495	5 3 2	schw.—mst.
5,85	30 20	0,505	0,507	6 0 2	schw.—mst.
6,21	31 59	0,530	0,532	6 2 2	schw.—mst.
7,03	35 48	0,585	0,589	7 1 2	mst.
7,68	38 50	0,627	0,628	7 3 2	schw.
8,16	41 4	0,657	0,659	8 0 2	schw.—mst.
8,49	42 37	0,678	0,677	8 2 2	schw.—mst.
9,39	46 50	0,729	0,732	8 4 2	schw.
9,53	47 29	0,737	0,734	9 1 2	schw.
10,16	50 25	0,771	0,774	9 3 2	s. schw.
10,98	54 15	0,812	0,815	10 0 2	mst.
11,30	55 48	0,827	0,830	10 2 2	mst.
12,32	60 25	0,870	0,874	10 4 2	mst.
13,70	66 35	0,918	0,922	11 3 2	schw.
14,45	69 53	0,939	0,943	10 6 2	schw.
15,76	75	0,966	0,965	12 0 2	mst.
		d) Dritte Schichtlinie:			
2,02	18° 23′	0,315	0,314	2 1 3	mst.
2,83	20 40	0,353	0,353	3 0 3	schw.
3,47	22 45	0,387	0,386	3 2 3	schw.
4,02	24 38	0,417	0,416	4 1 3	mst.—schw.
4,97	28 18	0,475	0,475	{5 0 3 4 3 3	mst.
5,41	30 2	0,501	0,501	5 2 3	mst.
6,19	33 8	0,547	0,550	6 1 3	mst.
6,53	34 35	0,568	0,573	5 4 3	mst.
6,91	36 7	0,589	0,593	6 3 3	mst.
7,30	37 48	0,613	0,616	7 0 3	mst.—schw.
7,63	39 10	0,632	0,634	7 2 3	mst.
8,29	41 58	0,669	0,671	6 5 3	mst.
8,67	43 37	0,690	0,692	8 1 3	mst.
9,35	46 30	0,725	0,726	8 3 3	schw.
10,03	49 23	0,759	0,760	9 0 3	s. schw.
10,32	50 37	0,773	0,773	9 2 3	mst.
10,67	52 7	0,789	0,792	8 5 3	mst.—schw.
11,46	55 25	0,823	0,826	9 4 3	mst.—schw.
11,80	56 48	0,837	0,839	10 1 3	s. schw.
12,58	60	0,866	0,869	10 3 3	schw.
12,99	61 38	0,880	0,886	8 7 3	mst.
13,45	63 27	0,895	0,897	9 6 3	mst.
14,46	67	0,921	0,925	10 5 3	mst.

Tabelle II (Fortsetzung).

2. Drehdiagramm um die [201]-Richtung. $\lambda = 1{,}54$ Å; $2r = 5{,}72$ cm.

a) Äquator.

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität
2,01	10° 3′	0,175	0,159	2 0 0	st.
2,49	12 27	0,215	0,206	1 1 2	st.
3,88	19 24	0,333	0,318	4 0 0	mst.—st.
4,57	22 51	0,388	0,380	2 0 4	mst.
4,93	24 39	0,417	0,412	2 2 4	st.
5,37	26 51	0,451	0,440	5 1 2	schw.
5,80	29	0,485	0,477	6 0 0	schw.
6,08	30 9	0,503	0,496	4 2 4	mst.
6,33	31 39	0,525	0,522	β7 1 2	schw.
7,11	35 33	0,592	0,580	7 1 2	mst.—st.
7,70	38 30	0,623	{0,610 0,616	6 2 4 3 3 6	schw.—mst.
8,88	44 24	0,700	0,694	5 3 6	schw.
9,99	49 57	0,765	0,760	4 0 8	schw.
10,28	51 24	0,782	0,774 0,776	7 3 6 4 2 8	schw.

b) Vierte Schichtlinie:

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität
1,80	12°20′	0,212	0,206	1 1 2	mst.
3,24	17 57	0,308	0,308	3 1 2	mst.
3,83	20 45	0,355	{0,346 0,353	0 0 4 4 2 0	mst.
4,30	22 53	0,389	0,380	2 0 4	mst.
5,48	28 19	0,475	0,471	4 0 4	mst.

c) Achte Schichtlinie:

$2e$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.	Indizierung	Intensität
1,28	18°50°	0,323	0,318	4 0 0	mst.
5,86	32 28	0,537	0,532	1 1 6	mst.
8,76	44	0,695	0,692	0 0 8	mst.

Für die Zahl der $Hg(CN)_2$ im Elementarkörper folgt mit den oben gegebenen Abmessungen desselben und mit der Dichte der Substanz gleich 4,00 gesetzt[1]):

$$n = \frac{9{,}67^2 \cdot 8{,}92 \cdot 4{,}00}{252{,}6 \cdot 1{,}65} = 8{,}01 \text{ d. h. } 8.$$

Aus der Tabelle II ist ferner ersichtlich, daß der Elementarkörper **innenzentriert** ist. Endlich war es nicht möglich, weder in dem Diagramm um [100] noch in dem um [201] die Spur einer Reflexion (200) oder (600) usw. nachzuweisen. Da die Kristallklasse V_d ist, folgt

1) Siehe P. v. **Groth**, Chemische Kristallographie **1**, 223 (1906).

nach Niggli[1]) wegen der Raumzentrierung entweder V_d^{11} oder V_d^{12}; das Auftreten der Basis erst in vierter Ordnung entscheidet für V_d^{12}. In dieser Raumgruppe kommen zwei vierzählige Punktlagen ohne Freiheitsgrade vor, außerdem noch zwei achtzählige Lagen mit einem Freiheitsgrade und eine sechzehnzählige mit drei Freiheiten.

Es ist nun klar, daß wegen des großen Streuungsvermögens der *Hg*-Atome die Lage dieser aus den Intensitäten der gefundenen Interferenzen wenigstens angenähert gefunden werden können. Mit den *Hg*-Atomen in den beiden vierzähligen Punktlagen:

$$[[0\ 0\ 0]]\quad [[\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{4}]]\quad [[\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}]]\quad [[0\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{3}{4}]]\quad [[0\ 0\ \tfrac{1}{2}]]\quad [[\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{3}{4}]]\quad [[\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ 0]]\quad [[0\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{4}]]$$

müßten für $l = 1, 3, 5$ usw. alle Interferenzen, für $l = 0, 4, 8$ usw. alle Interferenzen mit h und k ungerade und endlich für $l = 2, 6, 10$ usw. alle Interferenzen mit h und k gerade sehr schwach sein. Da dies nicht der Fall ist, sind die *Hg*-Atome also gleichwertig und müssen in eine der beiden 8-zähligen Punktlagen gebracht werden. Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten zieht man zweckmäßig die Intensitätsverteilung des Diagrammes um [201] heran. In diesem Diagramm ist nämlich der Äquator, die vierte und die achte Schichtlinie sehr kräftig, während insbesondere die inneren Teile der zweiten und sechsten Schichtlinie außerordentlich schwach erscheinen, etwas kräftiger sind die Interferenzen der ersten, dritten, fünften, siebenten und neunten Schichtlinie, aber viel schwächer als diejenigen der vierten und achten. Eben diese Verteilung der Intensitäten muß man aber erwarten, falls zwischen den beiden Endpunkten der [201]-Periode in einem Abstand von einer viertel Periode von einem derselben ein Punkt gelegen ist, welcher ungefähr dieselbe streuende Wirkung auf die Röntgenstrahlen ausübt wie die beiden (identischen) Endpunkte. Wir wollen, wegen des überwiegenden Einflusses der *Hg*-Atome auf die Interferenzen, diese drei Punkte mit den Zentren dreier *Hg*-Atome identifizieren. Die eine achtzählige Lage:

$$[[0\ 0\ u]]\quad [[0\ 0\ \bar{u}]]\quad [[\tfrac{1}{2}, 0, \tfrac{1}{4} - u]]\quad [[\tfrac{1}{2}, 0, u + \tfrac{1}{4}]]\quad [[\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, u + \tfrac{1}{2}]]\quad [[\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} - u]]$$
$$[[0, \tfrac{1}{2}, \tfrac{3}{4} - u]]\quad [[0, \tfrac{1}{2}, u + \tfrac{3}{4}]]$$

leistet zwar dies bei der Wahl $u \sim \frac{1}{4}$, aber die sonstige Verteilung der Intensitäten stimmt nur sehr schlecht mit der tatsächlich beobachteten, indem eine Reihe der oben für die Kombination der beiden vierzähligen Lagen gegebenen Forderungen auch hier ihre Gültigkeit behalten.

Es bleibt somit für die Lokalisierung der *Hg*-Atome nur noch die Anordnung:

---

1) P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums II, S. 500.

$$[[\tfrac{1}{4}\ u\ \tfrac{1}{8}]] \quad [[u\ \tfrac{3}{4}\ \tfrac{7}{8}]] \quad [[\tfrac{3}{4}\ \bar{u}\ \tfrac{1}{8}]] \quad [[\bar{u}\ \tfrac{1}{4}\ \tfrac{7}{8}]]$$

$$[[\tfrac{3}{4},\ u+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{5}{8}]] \quad [[u+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{4},\ \tfrac{3}{8}]] \quad [[\tfrac{1}{4},\ \tfrac{1}{2}-u,\ \tfrac{5}{8}]] \quad [[\tfrac{1}{2}-u,\ \tfrac{3}{4},\ \tfrac{3}{8}]]$$

übrig. Wählt man nämlich $u \sim \frac{1}{4}$, so gelangt man eben zu einer Anordnung, welche die oben erwähnte Intensitätsverteilung im Diagramme um [201] erklärt. Ist u exakt gleich $\frac{1}{4}$, so folgt (beim Verlegen des Nullpunktes) für die Lagen der *Hg*-Atome:

$$[[0\ 0\ 0]] \quad [[0\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{3}{4}]] \quad [[\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ 0]] \quad [[\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{3}{4}]] \quad [[\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}]] \quad [[\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{4}]] \quad [[0\ 0\ \tfrac{1}{2}]] \quad [[0\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{4}]]$$

also wieder die Kombination der beiden vierzähligen Lagen, wo die [201]-Periode außer den beiden *Hg*-Atomen in den Endpunkten noch ein drittes in dem Abstand eine viertel Periode von einem derselben enthält. Wie wir oben sahen ist der Parameter $u = \frac{1}{4}$ also nicht der tatsächliche. Wohl aber läßt es sich erreichen durch Abänderung desselben einen Wert anzugeben, der in großen Zügen die beobachtete Intensitätsverteilung der Röntgenogramme erklärt. Man braucht dabei nur Werte von u kleiner als 0,25 zu berücksichtigen, da $u = 0{,}25 + x$ dieselbe Bedeutung hat wie $u = 0{,}25 - x$. Das die Abweichung von der Struktur der beiden vierzähligen Lagen tatsächlich an einem Parameter der [100]-Richtung geknüpft ist, erkennt man an der angenäherten Gültigkeit der oben für diese Kombination angegebenen Intensitätsverhältnisse bei den kleinsten Werten von h und k. Wir sind so zu dem Wert $u = 0{,}21$ geführt worden; wollen aber betonen, daß bei der Nichtberücksichtigung der *C*- und *N*-Atome von einer genauen Parameterbestimmung natürlich keine Rede sein kann.

Für die Lage der *C* und *N* steht, falls sie alle untereinander als gleichwertig angenommen werden, nur die 16-zählige Lage:

$[[x,\ y,\ z]]$	$[[y,\ \bar{x},\ \bar{z}]]$	$[[\bar{x},\ \bar{y},\ z]]$	$[[\bar{y},\ x,\ \bar{z}]]$
$[[\tfrac{1}{2}-x,\ y,\ \tfrac{1}{4}-z]]$	$[[\tfrac{1}{2}-y,\ x,\ z+\tfrac{1}{4}]]$	$[[x+\tfrac{1}{2},\ \bar{y},\ \tfrac{1}{4}-z]]$	$[[y+\tfrac{1}{2},\ x,\ z+\tfrac{1}{4}]]$
$[[x+\tfrac{1}{2},\ y+\tfrac{1}{2},\ z+\tfrac{1}{2}]]$	$[[y+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}-x,\ \tfrac{1}{2}-z]]$	$[[\tfrac{1}{2}-x,\ \tfrac{1}{2}-y,\ z+\tfrac{1}{2}]]$	$[[\tfrac{1}{2}-y,\ x+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}-z]]$
$[[\bar{x},\ y+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{3}{4}-z]]$	$[[\bar{y},\ \tfrac{1}{2}-x,\ z+\tfrac{3}{4}]]$	$[[x,\ \tfrac{1}{2}-y,\ \tfrac{3}{4}-z]]$	$[[y,\ x+\tfrac{1}{2},\ z+\tfrac{3}{4}]]$

Werden sie nicht alle als gleichwertig angenommen, stehen außerdem alle obengenannte Lagen zur Verfügung. Da es nicht einmal im Falle von Gleichwertigkeit aussichtsreich erscheint die Lagen der *C* und *N* zu bestimmen, haben wir die Untersuchung hier abbrechen müssen.

Oslo, Chemisches Institut der Universität
Juli 1926.

Eingegangen den 7. Juli 1926.

XIV. Studien am Apatit vom St. Gotthard.

Von

Robert L. Parker in Zürich.

(Mit 21 Textfiguren.)

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit ist das erste Ergebnis einer neuerdings unternommenen gründlichen Revision der in der mineralogischen Sammlung der Eidgenössisch Technischen Hochschule (Zürich) aufbewahrten schweizer Mineralien. Außer in der vor einigen Jahren mit Unterstützung der Stiftung zur Förderung schweizerischer Volkswirtschaft erworbenen Koenigsberger Sammlung aarmassivischer Paragenesen, finden sich solche besonders reichlich in den Beständen der noch als Einheit erhaltenen Wiser-Sammlung. Diese Stücke speziell waren es, welche vor mehr als 60 Jahren sowohl D. F. Wiser wie A. Kenngott als Beobachtungsmaterial dienten; die jetzigen Studien sind somit als Fortsetzung und Erweiterung der grundlegenden Arbeiten jener Forscher aufzufassen.

Gegenstand der nachfolgenden Erörterungen sind über hundert kleinere und größere Apatitstufen der gotthardter Fundorte im engeren Sinne, mit insgesamt vielen Hundert Kristallen. Eine Reihe von Stufen anderer schweizerischer Fundorte wurden zum Vergleich herangezogen. Der Autor möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. P. Niggli für stetige Unterstützung und viele wertvolle Anregungen bei der Ausführung der unternommenen Studie herzlichsten Dank aussprechen.

Apatit erscheint am St. Gotthard[1]) im Rahmen typischer Paragenesen der Gruppe I nach J. Koenigsberger (lit. 13), d. h. von solchen, die den Klüften saurer Ortho-gesteine eigen sind. In der Tat stammen alle im einzelnen noch zu erwähnenden Funde aus der Antiklinalzone des Gotthardmassivs, deren große Gesteinseinheiten der Sellagneis, der Fibbiagranit und der Tremolagranit sind[2]). Das geologische Alter und die Vorgeschichte

---

1) Ein früher Hinweis auf das Auftreten des Apatits am St. Gotthard findet sich bei Ch. Bernoulli: »Geognostische Übersicht der Schweiz« Basel 1811, im zweiten Teil des Buches (Mineralogische Topognosie der Schweiz) S. 191: »Apatit in kleinen durchsichtigen und weißen Kristallen (varieté doublante de Hauy) auf einer der Felsspitzen des Gotthardgebirges«.

2) Näheres ist bei R. A. Sonder lit. 31 zu ersehen.

dieser drei Gesteinskomplexe sind verschieden. So ist die dem Sellagneis zugrunde liegende Granitintrusion alt und das Gestein demgemäß jetzt stark dislokationsmetamorph und als quarzreicher Streifengneis ausgebildet, währenddem der Fibbiagranit spät paläozoisch in die Antiklinale eindrang; sein Granithabitus ist nur durch etwelche kataklastischen Spuren (Sandquarz!) modifiziert. Der Tremolagranit (dem andere ähnliche Gesteine u. a. vom Lucendro noch zugefügt werden können) ist das jüngste Glied und hat aplitischen Charakter.

Analytische Daten, welche den Chemismus dieser Gesteine klarlegen, sind spärlich. Insbesondere liegen vorläufig keine genügenden Anhaltspunkte vor zur Beurteilung der Frage, ob dem Apatitreichtum gewisser Klüfte entsprechend, auch hohe P_2O_5-Werte bei diesen Gesteinen die Regel sind. Es mag immerhin auf eine Analyse des Fibbiagranits bei Sonder, loc. cit, S. 21, Nr. 2 hingewiesen werden, die tatsächlich einen recht hohen diesbezüglichen Wert aufweist. Wie P. Niggli (lit. 23) hervorgehoben hat, zeigen die Gesteine des zentralen und östlichen Gotthardmassivs bei ausgesprochenem Kalk-alkali-Charakter deutliche provinziale Zusammengehörigkeit, die mit dem Provinzialcharakter benachbarter Massive z. B. des Aarmassivs in erheblichem Kontrast steht. Damit geht, wie das der Autor a. a. O.[1]) betont hat, eine regionale Eigenheit der Mineralparagenesen Hand in Hand, und die Mineralführung der gotthardег Klüfte erhält so einen individuellen Charakter, der sich von demjenigen benachbarter Gebiete (des Aarmassivs z. B.) im allgemeinen deutlich abhebt.

Die typischen Gotthardmineralien Quarz, Adular, Hämatit, Apatit, Muskowit (Zeolithe sind im Gegensatz zu aarmassivischen Vorkommen spärlich) pflegen nicht in ein und derselben Paragenese aufzutreten. Vielmehr ist J. Koenigsberger, der am eingehendsten die Verhältnisse studiert hat, zur Aufstellung von zwei verschiedenartigen Hauptassoziationen gelangt, die er folgendermaßen zusammenfaßt.

I, 5. Hämatit, Quarz, Adular, Muskowit, mit weiterer Unterteilung (5′ 5″), die gegeben ist durch die verschiedene relative Wichtigkeit dieser Mineralien im einzelnen, sowie durch das Hinzutreten weiterer mehr untergeordneter Mineralien wie Albit, Chlorit, Calcit, *Ti*-Oxyde, Pyrit Epidot, Sphen usw.

I, 6. Adular, Quarz, Apatit, Muskowit, Chlorit, mit mannigfacher Unterteilung (6° 6a 6′ 6″), gegeben durch die relative Wichtigkeit dieser Glieder und durch das Erscheinen anderer Mineralien wie Albit, *Ti*-Oxyde, Zeolithe, Epidot, Pyrit, Limonit usw.

Selbstverständlich stellt dieser den für die folgenden Betrachtungen wichtigeren Typus dar, und die Beschreibung der einzelnen Stufen wird

1) R. L. Parker lit. 26.

seine charakteristischen Züge klar hervortreten lassen. Es mag jetzt schon darauf aufmerksam gemacht werden, daß zwischen Stufen vom Typus I, 5 und solchen von I, 6 oft auffallende Ähnlichkeiten bestehen, so daß kleinere, in der Mineralführung nicht eindeutige Stufen, auf ihre Typenzugehörigkeit oft nur unvollständig beurteilt werden können.

Bezüglich der Charakterisierung der Klüfte selber, sowie auch der Verteilung usw. der Mineralien in denselben, sei auf Koenigsbergers Arbeiten hingewiesen[1]), besonders auf lit. 17, wo apatitführende Klüfte sowohl der Fibbia wie von Sella genau beschrieben und abgebildet sind.

I. Paragenetische Beschreibung.

Die Einteilung des Stoffes ist hier nach den allgemeinen Fundortsbezeichnungen auf den Originaletiketten vorgenommen worden. Nach diesen kann unterschieden werden zwischen Stufen mit den Angaben »Fibbia«, »Lucendro«, »Sella« und »Gotthard Hospiz«. Bei der Besprechung der einzelnen Gruppen wird sich Gelegenheit bieten, diese Fundortsangaben näher zu prüfen.

A) Stufen mit Fundortsangabe, „Fibbia".

a) Die Großzahl der so beschriebenen Stücke lehnt sich in ihrer Paragenese unmittelbar an den Typus I, 6 (i. e. S.) an, wobei aber oft eine stärkere Beteiligung von Albit neben oder an Stelle von Adular zu verzeichnen ist. Von besonderer Schönheit ist eine Suite mit der genaueren Bezeichnung »Poncione (Gipfel) della Fibbia« (Fundort I, 6, II nach Koenigsberger). Diese Serie entstammt einem Funde, der im Herbst 1863 erfolgte. Wisers Beschreibung der Stücke ist unter lit. 44 angeführt. Aus ihr geht hervor, daß im ganzen nur 17 Stufen ausgebeutet wurden, von denen die hiesige Sammlung 8—10 besitzt[2]).

Die Mineralführung setzt sich aus Apatit, Albit, Muskowit, hellem Rauchquarz, Desmin und Epidot zusammen.

Der Glimmer ist außerordentlich reichlich vorhanden und groß (bis 20 mm Durchmesser), schön sechsseitig ausgebildet. Er befindet sich auf beiden Seiten der Stufen, und ist zuweilen Träger des Apatits.

Die Albite sind weiß und recht klein und spärlich. Chlorit erscheint als staubförmiger Überzug nur auf gewissen Stufen dieser Suite, und zwar wie es scheint gerade auf denjenigen, welche die größten Apatitkristalle tragen. Sowohl die großen wie die kleinen Apatite zeigen auf

---

1) Vergleiche auch R. L. Parker lit. 27.

2) Acht Stufen sind durch Etiketten des Verkäufers (wohl H. Felix Lombardi, der in einem Briefe vom 24. X. 63, Wiser nähere Angaben über den Fund machte) leicht erkennbar.

solchen Stufen eine gewisse Mattierung der Flächen. Auffallend ist es, daß kein einziges der Apatitindividuen eine irgendwie bedeutendere Chloritbedeckung aufweist, währenddem die Quarze ganz überzogen sind. Freilich kann man zuweilen in den Einkerbungen, die gewissen Flächen eigentümlich sind, wie bereits Kenngott erwähnt, Spuren von Chlorit entdecken.

Die Desminaggregate pflegen hauptsächlich auf der von Apatit weniger zahlreich besetzten Seite der Stufen aufzutreten. Daß dieses Mineral stellenweise reichlich vertreten sein kann, geht namentlich aus einer Stufe (Wi. 715) hervor, die bei prinzipiell gleicher Paragenese Desminkrusten von graugelber Farbe, ferner auch ausgiebig pulverigen Chlorit führt. Hier finden sich auch die Apatite (bei sonst ganz gleicher Ausbildung wie unten angegeben) in einer stark gehäuften Gruppe vereinigt. Wiser bemerkt hierzu auf der Etikette: »Die Krystalle des Apatits vom St. Gotthard finden sich nur selten zu größeren Gruppen vereinigt.« Diese Beobachtung ist zweifellos in großen Zügen richtig, indem auch auf Stufen mit sehr reichlicher Apatitführung die Verteilung der Kristalle eine ziemlich gleichmäßige bleibt. Immerhin ist festzustellen, daß (speziell an den später zu besprechenden Stufen der Sella) eine gewisse Anhäufung der Apatitkristalle keine allzuseltene Erscheinung ist. Diese Art des Auftretens entspricht zweifellos der Art der Differenzierung bei dem Bildungsvorgang. J. Koenigsberger hat (lit. 17, 18) eine Anzahl der häufigsten Arten der Differentiation beschrieben und stellt den Apatit zwischen dem Typus 2 (flächenförmige Differentiation bei gleichförmiger Verteilung und nicht allzugroße Größenverschiedenheiten der Kristalle) und Typus 5 (gleichmäßige undifferenziierte Verteilung). Die mitgeteilten Beobachtungen erwecken den Anschein, als ob das Mineral andererseits eine Tendenz gegen den Typus 1a aufweisen kann. Letzterer wird als »pseudopunktförmige Differentiation« bezeichnet und ist charakterisiert durch punktförmige Anhäufung bei z. T. größeren Dimensionen der Kristalle. Diese Art der Verteilung tritt nach Koenigsberger bei spärlichem Auftreten der Mineralien in Erscheinung und kann bei stärkerer Konzentration durch andere Differentiationstypen ersetzt werden. Sehr bedeutende Unterschiede in den Dimensionen der Kristalle gehören, wie aus dem weiteren noch hervorgehen wird, zu den charakteristischen Erscheinungen am Apatit vom St. Gotthard[1]).

Außer der Hauptserie, fügen sich noch eine Anzahl anderer Stufen der Fibbia derselben Paragenese ein. Die Größe der Kristalle, sowohl des Apatits wie der anderen Mineralien (speziell auch des Glimmers) erreicht aber bei weitem nicht diejenige des Hauptfundes. Ein Teil dieser

1) Der größte (gotthardner) Kristall in der Zürcher Sammlung ist 60 gr. schwer. Er stammt vermutlich von Sella.

Exemplare läßt sich auf ein Vorkommnis zurückführen, das laut der alten Händleretikette »etwa drei Viertelstunden östlich vom Hospiz entfernt, wenn man will über den Fibbiaberg steigen«, gefunden wurde. Die Albite sind auf solchen Stufen zahlreicher vorhanden, und neben kleinen hellen Rauchquarzen und hübschen Glimmerindividuen findet sich auch nicht zu spärlich Desmin. Wahrscheinlich handelt es sich um Fundort I, 6. VII (Forno dei Camossi, etwas ob dem Militärweg am Gotthardhospiz; vgl. J. Koenigsberger lit. 15, S. 39 und 96).

Auf allen diesen Stufen, und besonders auf denjenigen der Hauptserie, sind die Apatite ungemein zahlreich, und variieren zwischen großen (bis 20 mm Durchmesser) und ganz kleinen Individuen. Erstere sind deutlich violett gefärbt und erscheinen etwas trübe, gelegentlich von etwas emailartigem Glanz, oder haben wie bereits erwähnt, mattierte Flächen. Demgegenüber sind die kleinen Kristalle »wirklich so klar wie Wassertropfen und zwischen Gruppen von schönem grünlichgrauem Muskowit gleichsam ausgesäet« (Wiser loc. cit.). Weitaus am verbreitetsten ist der linsenförmige Habitus (Fig. 14), welcher speziell bei den großen Kristallen prachtvoll entwickelt ist. Neben diesem Habitus sind aber auch andere, z. B. der tafelige, nicht selten zu finden und speziell die kleinen Individuen sind oft durch weitgehendes Gleichgewicht der einzelnen Formen sehr isometrisch kugelig.

Die typische Kombination lautet[1]: *crxymnμsoa*. Sie wird häufig ergänzt durch *h*. Sowohl *μ* wie *s* sind gerne groß entwickelt. »Holoedrische« Entwicklung von *μ* und *h* tritt hie und da in Erscheinung. *v* ist auf Stufen der Hauptserie selten zu finden; die Form ist etwas häufiger auf den anderen Stufen. Sie ist aber hier entschieden weniger charakteristisch entwickelt als an der Sella und erscheint oft nur mit vereinzelten Flächen. Immerhin ergeben sich so eine ganze Anzahl verschiedener Kombinationen mit *v* (vgl. Tabelle 2). Die Flächen der Form *r* sind fast stets durch einen eigentümlichen treppenartigen Bau ausgezeichnet, auf den nachher näher einzugehen sein wird. Von den anderen Formen weisen besonders *a* und *μ* gerne Furchungen und Einkerbungen auf.

b) Nur eine einzige Stufe der Wiser-Sammlung (Wi. 756) trägt gleichzeitig größere Kristallisationen von Apatit und Hämatit. Dieses Zusammenauftreten scheint in der Tat recht selten zu sein. Wiser bemerkt auf der Etikette (vergleiche auch lit. 45): »Das innige Verwachsenseyn von Apatit und Basanomelan war mir bis heute 29. 7. 1869 unbekannt.« Beim Zitat der loc. cit. publizierten Angaben setzt Koenigsberger (lit. 15 S. 22) ein ? zum Hämatit, doch können Wisers Angaben

1) Die Wahl der Buchstaben für die einzelnen Formen entspricht der in Hintze's Handbuch der Mineralogie. Siehe auch Tabelle 3.

durchaus bestätigt werden. Die Paragenese lautet Apatit, Hämatit, Adular, Quarz. Der Hämatit ist als typische Eisenrosen von ziemlich feinschuppigem Bau entwickelt. Die rundlichen »Rosen« haben zirka 2 cm Durchmesser. Der Apatit ist violett und von ausgesprochen tafeligem Habitus mit der Kombination $c\,m\,\mu\,s$ als sicher erkennbare Formen, zu denen noch eine Bipyramide I Stellung in ganz untergeordneter Ausbildung hinzutreten mag. Möglicherweise stellt die Stufe eine etwas ungewöhnliche Bildung einer Kluft vom Typus I, 5 der Fibbia oder vom Lucendro dar. L. Lavizzari (lit. 20 S. 949) erwähnt das Zusammenauftreten von Apatit, Adular und Hämatit am Monte Prosa.

c) Bereits unter a) ist erwähnt worden, daß innerhalb der Paragenese I, 6 Desmin gelegentlich reichlich vertreten sein kann. Auf einigen Stufen mit Fundortsbezeichnung »Fibbia« ist die Desminführung so ausgiebig, daß die Stücke dadurch ihr besonderes Gepräge erhalten. Die Paragenese lautet: Apatit, Adular, Desmin, z. T. noch Muskowit und erdiger Chlorit. Auf der zersetzten Gesteinsunterlage einer Stufe waren auch kleinste Hämatitschüppchen sichtbar. Der Adular, der z. T. etwas größer entwickelt ist, wie auch der Apatit sind von Desminkrusten weitgehend umhüllt. Letzteres Mineral ist grau bis gelblich. Apatit ist spärlich aber schön entwickelt bei tafeligem Habitus. An einem Kristall konnte die Kombination $c\,r\,x\,m\,\mu\,s\,o\,v\,a$ erkannt werden, an einem anderen waren $c\,r\,x\,y\,m\,\mu\,s\,v\,a$ vorhanden. Das Aussehen dieser Stufen ist wenig einheitlich und läßt vermuten, daß verschiedene Fundstellen das Material geliefert haben. Nach Koenigsbergers Daten kämen besonders Klüfte im Rahmen der Paragenese I, 6′ in Betracht. Quarz und Adular sind darin Hauptmineralien, Desmin und Apatit indessen auf gewissen Klüften von Wichtigkeit, so z. B. aus der Nähe des Passo Lucendro. (I, 6′. VI. »Desmin als Kruste den Adular umhüllend«.) Daß neben dieser Lokalität noch andere in Betracht kommen, scheint aus der Etikette einer der Stufen hervorzugehen, auf welchem der N.-O.-Abhang der Fibbia als Fundort präzisiert wird, auch finden sich etwas analoge Paragenesen mit der Bezeichnung »Sella«, auf die noch zurückzukommen sein wird.

d) Eine Anzahl Stufen, deren Paragenese sich prinzipiell an die von a) anschließt, lassen noch Anatas und Brookit erkennen. Beide Mineralien pflegen sehr klein und spärlich entwickelt zu sein. Sowohl die TiO_2-Mineralien wie auch der Apatit ähneln sehr stark solchen auf Stufen mit analoger Paragenese vom Lucendro. Die betreffenden Exemplare sollen daher mit letzteren besprochen werden. Es mag erwähnt werden, daß das Auftreten von Anatas und Brookit auf Klüften in sauren Ortho-Gesteinen eine etwas anormale Erscheinung ist (vgl. Koenigsberger lit. 15 S. 9). Speziell auf den apatitführenden Klüften des Gotthards

scheint sie aber nicht allzuselten zu sein, denn außer an der erwähnten Serie von Lucendro erscheinen beide Mineralien regelmäßig auf den Stufen mit Fundortsbezeichnung »Hospiz«, die unter *D* noch zu beschreiben sein werden.

e) Bezüglich der Paragenese nicht völlig diagnostizierbar sind Stufen, die nur große Adulare neben Apatit führen. Es ist unwahrscheinlich, daß solche Kristallisationen auf die normalen Apatitparagenesen ganz beschränkt bleiben, zumal die Apatite sehr spärlich vertreten zu sein pflegen. Augenscheinlich handelt es sich z. T. um seltenere Vorkommnisse im Rahmen der Klüfte, welche die bekannten prachtvollen, großen Adulare der Fibbia geliefert haben und die nach Koenigsberger hauptsächlich dem Paragenesentypus I. 5 angehören. Nach den vorliegenden Beständen zu urteilen, dürfte diese Art des Auftretens des Apatits selten sein, doch immerhin häufiger als mit Eisenrose zusammen. Besonders eine Stufe mag hervorgehoben werden, deren Adulare von grünbraunem Chlorit bedeckt sind und die schön ausgebildete, farblose Apatite der Kombination $crxm\mu s$. aufweist. x und μ sind mattiert.

B) Stufen mit Fundortsangabe, »Lucendro«.

Die mit »Lucendro« und »Lucendrotal« bezeichneten Stufen gehören ebenfalls dem Typus I, 6 an und zwar in der Hauptsache wohl den Fundorten V und VI am unteren Ende des Lucendrogletschers. (J. Koenigsberger lit. 15 S. 96). Das allgemeine Aussehen weicht indessen stark von den an der Fibbia gefundenen Stufen derselben Paragenese ab und läßt sich für den Hauptteil der Stücke folgendermaßen charakterisieren.

a) Der aus kleinen Individuen bestehende kristalline Belag der Stufen weist die Assoziation Apatit, Albit, Adular, Muskowit, Chlorit, Anatas und Brookit auf. Von den Feldspäten ist Albit entschieden der häufigere und oft in zahlreichen kleinen weißen Kriställchen vorhanden. Muskowit ist ebenfalls klein, doch schön entwickelt. Der Chlorit ist typisch als Pulver ausgebildet, das mitunter als größere »Polster« auf den Stufen erscheint. Die Titanoxyde sind stets sehr klein. Der Anatas ist gelb bis braun z. T. blau gefleckt), meist sehr klar, fast durchsichtig. Die Entwicklung ist spitzpyramidal ($\{111\}$ z. T. mit $\{110\}$), eine Ausbildungsart, die bei gelber Farbe eher selten ist. Er wie der Brookit erscheinen namentlich auf der »Unterseite« der Stufen, an Stellen, wo die Mineralien krustige oder drusige Aggregierung zeigen und den Übergang zum zersetzten Nebengestein bilden.

Der Apatit auf diesen Stufen ist grau und trüb und weist interessante Tracht auf, die insofern typisch zu sein scheint, als sie sich auf diversen Exemplaren wiederfindet. Neben flachen, linsenförmigen Individuen, die

wenig Charakteristisches aufweisen, treten kleine, ausgesprochen nach der *c*-Achse langgestreckte Individuen auf, wie in Fig. 18 abgebildet. In der Prismenzone sind *m* und *a* vorhanden, und die Kombinationen werden durch $cxy\mu s$ vervollständigt, bleiben also relativ einfach. Die Basis geht auf winzige Dimensionen zurück und kommt dem Verschwinden näher als sonst an irgendwelchen anderen Stufen des zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterials. Bemerkenswert ist auch das gänzliche Zurücktreten oder Fehlen von *r*, eine am gotthardér Apatit sonst seltene Erscheinung. Weitere Kristalle zeigen charakteristische Verzerrungen, die sich in einer sehr ausgeprägten Streckung gewisser *x*-*x*-Kanten äußern. Diese Art der Verzerrung gemahnt ganz an die Ausbildung gewisser Quarze (langgestreckte Kanten zwischen einzelnen Rhomboederflächen) und kommt der kräftigen Markierung der Zone $[1\bar{2}13]$ gleich (vgl. Fig. 12).

Interessant war die Feststellung, daß Stufen mit der Etikette »Fibbia«, aber von ähnlichem allgemeinen Aussehen, speziell auch mit den gleichen Anatasen und Brookiten auf der »Unterseite«, ebenfalls die stengeligen und ähnlich verzerrte Individuen aufweisen. Außerdem fanden sich Kristalle mit durch Vorherrschen von *y* bedingte spitzpyramidale Endbegrenzung (Fig. 20), d. h. Vorherrschen der Zone $[1\bar{2}16]$. Schließlich fand sich auch die ganz ungewöhnliche Ausbildung der Fig. 1 auf einer dieser Stufen. Das Vorherrschen der Bipyramiden III Stellung an diesem Kristall bedeutet ein Hervortreten der Zone $[1\bar{2}13]$, aber auch anderer noch komplexerer Verbände. Es scheint somit eine allgemeine Bevorzugung der »Querzonen« gegenüber der Haupt-Bipyramidenzone auf diesen Stufen zu verzeichnen sein. Auf Grund dieser Befunde darf vielleicht angenommen werden, daß die betreffenden »Fibbia«-Stücke ebenfalls vom Lucendro stammen. Sollte dies nicht der Fall sein, so wäre der Parallelismus zwischen paragenetischen und morphologischen Verhältnissen ganz besonders interessant; auf alle Fälle ist die Eigenart der Kristalle auf diesen Stufen bemerkenswert und zeigt die Empfindlichkeit des Apatits auf offenbar geringfügige Wechsel der äußeren Einflüsse (siehe auch unten S. 248 ff.).

b) Paragenetisch eng mit der Gruppe a) verwandt sind Stufen mit der Bezeichnung »Lucendrotal«. Auch sie haben reichlich klein ausgebildeten Albit und Muskowit, z. T. auch TiO_2-Mineralien.

Wie besonders an einer großen 30×18 cm messenden Stufe prächtig zu sehen ist, können aber Adular und ganz heller Rauchquarz in sehr reichlichem Maße hinzutreten. Derselbe Reichtum an Adular erscheint ferner auf einem Exemplar, das auf der Händleretikette den Vermerk:

»*NO* über die Hütte del Om sogenannt gefunden« trägt[1]). (Wi. 829.) Hier ist eine etwas grobkrustige Kristallisation von Adular vorhanden, nebst hellem Rauchquarz, kleinen Albiten und ganz untergeordnet Desmin (der auch sonst etwa auf diesen Stufen zu finden ist). Auf dem Adular und z. T. von ihm umkrustet ist ein großer prachtvoll entwickelter Apatit von schöner Amethystfarbe. Der Habitus ist tafelig (die Basis hat etwa 3 Quadratzentimeter) und die Kombination *crxmnμsa*. Weitere kleine Kristalle sind farblos und innig mit dem Adular verwachsen. Einer wies die Kombination *crxymnμsoah* auf. Sowohl am großen wie an kleinen Kristallen hat *μ* die Tendenz gegenüber *s* deutlich vorzuwiegen. An einer anderen hierhergehörigen Stufe konnte beobachtet werden, daß *h* an fast jedem Kristall vorhanden und an diversen Individuen z. T. viel breiter als *a* entwickelt ist. Neben der zuletzt genannten Kombination wurde auch *crxymnμsvah* beobachtet.

C) Stufen mit Fundortsangabe, »Sella«.

a) Eine erste Serie der so beschriebenen Exemplare fällt durch ausgesprochene Braunfärbung auf. Die Stufen weisen als Paragenese fast ausschließlich Apatit, Adular und Quarz auf. Auch Rutil scheint gelegentlich vorzukommen (siehe unten). Es entspricht dies dem Typus I 6°, Fundort II nach Koenigsberger.

Die braune Farbe der Stufen rührt von limonitischer Substanz her die in den meisten Fällen eine klein-nierige Ausbildung aufweist. Diese Substanz hat Wiser offenbar stark beschäftigt, und es finden sich auf der Etikette zu Wi. 755 ein Lötrohrbefund vom 8. Oktober 1844 (Eisenreaktionen, kein Mangan) und als Nachtrag vom 4. 8. 1854 die Bemerkung: »Diese Substanz scheint verwitterter wurmförmiger Chlorit ‚Helminth' zu seyn.« Diese Diagnose ist einleuchtend, besonders im Hinblick auf eine weitere Stufenserie von Sella, auf der ganz ähnliche Substanz die braune Farbe nicht deutlich zeigt, sondern grau-grün ist und noch relativ ähnlich wie Chlorit aussieht[2]). Die auf letzteren Stufen vorhandenen Apatitkristalle unterscheiden sich deutlich von denen auf den typisch braunen Stufen, so daß möglicherweise die betreffenden weniger verrosteten Exemplare einem anderen Funde entstammen als diese. Sie werden getrennt unter b) besprochen.

Die braune Substanz ist weich, aber etwas zäh wachsartig. Die Apatite sind meist ganz frei davon, doch finden sich auch kleine Kristalle,

1) Wohl das »Casa del Uomo« (unweit des Lucendrosees) der Siegfriedkarte.

2) Allerdings spricht die Tatsache, daß z. T. auch starke limonitische Färbungen auftreten, denen jede Beziehung zum Chlorit zu fehlen scheint, ferner die eigentümliche Färbung namentlich der kleineren Apatite (siehe unten) und oft auch der Adulare dafür, daß die Lösungen auch sonst eisenreich gewesen sein mögen.

die über und über krustenartig bedeckt sind. Die limonitische Schicht schmiegt sich dem Apatit so dicht an, daß noch deutlich die typische Flächenentwicklung zu erkennen ist. Durch Kratzen können die glänzenden Flächen bloßgelegt werden.

Die übrigen Begleitmineralien sind klein ausgebildet. Allerdings sind einige typische hierhergehörige Stufen unter den Adularbeständen eingeordnet, da die Kristalle dieses Minerals beträchtlich über das gewöhnliche Maß hinausgehen und die auffälligste Kristallisation auf den betreffenden Exemplaren darstellen.

L. Lavizzari beschreibt dieses Vorkommnis folgendermaßen (lit. 20 S. 948): »L'apatite della valle di Sella trovasi impiantata tenacemente in una roccia cristallina alterata, di color rossastro, associata a ferro oligisto adularia, titanio rutilo ed altri minerali.« Der so erwähnte Hämatit war am vorliegenden Material nirgends vorhanden, doch finden sich in der Wisersammlung Stufen mit Rutil auf Adular in Begleitung von kleinen Apatiten und ganz dem gleichen nierenförmig limonitischem Material wie oben beschrieben. Sie scheinen dem gleichen Vorkommen anzugehören. Der Rutil, z. T. als Zwillinge nach (101) ausgebildet, weist stark gestreifte Prismen und glatte schön entwickelte Basis auf. Der von Wiser beschriebene (lit. 40 S. 548) gelbe Rutil mit erdigem Chlorit, Periklin und wasserhellem Apatit von Sella, gehört einer Paragenese von ganz anderem Charakter an. Der Apatit ist auf derselben sehr klein entwickelt und nur akzessorisch vorhanden.

Auf den Stufen der Serie a) ist die Apatitführung eine außerordentlich reichliche, auch dann, wenn große Kristalle vorhanden sind, was in ausgiebigem Maße der Fall ist. An einem kleinen Exemplar, das nicht mehr als 5 × 3 cm Ausmaß hat und beiderseits mineralisiert ist, konnten über 80 Kristalle gezählt werden (ohne kleinste Individuen mitzurechnen). Bei allen größeren Individuen ist eine gewisse innere Trübung zu sehen. Dieselbe kann so stark sein, daß die Kristalle undurchsichtig werden; oft ist sie aber auch nur schlierenförmig im Inneren des Kristalls verteilt. Schwach lila gefärbte, ebenfalls trübe Exemplare kommen hie und da vor. Kleinere bis ganz kleine Individuen sind durchsichtiger, oft ganz klar und pflegen schwach grünlich gelb gefärbt zu sein.

Schon von Kenngott und Wiser ist darauf aufmerksam gemacht worden, daß diese Apatite einen eigentümlichen »Schiller und weißen bis bläulichen Lichtschein« aufweisen. Man gewahrt in der Tat sehr oft eine gewisse Opaleszenz, die mitunter an den kleinen durchsichtigen Individuen an das Lichtspiel verdünnter Eisenchloridlösungen erinnert. Auf den Kristallflächen ist der Glanz ein ganz besonders lebhafter.

Der Habitus der Kristalle ist im allgemeinen ein kurzsäuliger (im Sinne der Fig. 17), der oft durch größere relative Querausdehnung der Prismen zu einem eher dicktafeligen Typus hintendiert. Deutlich kommt die im Prinzip säulige Tendenz an einem losen Kristall (Wi. 770) zum Ausdruck, der die Ausmaße zeigt: ‖ c-Achse 16 mm; ⊥ c-Achse 9 mm, also eine merkliche Bevorzugung der Längsrichtung aufweist. Demgegenüber fiel eine Stufe auf, deren äußerer Habitus sich durchaus im erwähnten Rahmen hält und die gleiche Fundortsbezeichnung trägt, durch zahlreiche sehr flache Kristalle, deren Habitus am ehesten als »scheibenförmig« zu bezeichnen ist. Die kleinen Kristalle auf allen Stufen zeigen oft ausgesprochen isometrisch »kugelförmige« Gestalt und mannigfache Verzerrungen, die aber keiner besonderen Regel zu folgen scheinen.

Die typische Kombination lautet $c\,r\,x\,y\,m\,n\,\mu\,s\,v\,a$; sie wird sehr oft durch h ergänzt. Zu beiden Kombinationen kommt noch o häufig hinzu. v ist als sozusagen konstant vorhandene Form anzusprechen und bleibt, wie das in der Figur angedeutet ist, oft gar nicht hinter μ und s in der Entwicklung zurück. Im Gegensatz zu dem Auftreten in nur vereinzelten Flächen, die an manchen Kristallen der Fibbia zu sehen ist, ist die Flächenentwicklung hier eine vollständige. Über das Auftreten seltenerer Formen wird unten S. 237 ff. noch zu berichten sein. Namentlich die kleinen Individuen bieten vielleicht das interessanteste Material, das vom Gotthard vorliegt und die Zahl der festgestellten Kombinationen ist ziemlich erheblich.

b) Die bereits erwähnten Stufen, auf denen die limonitische Braunfärbung fehlt, der klein nierenförmige Chlorit dafür noch deutlich in Erscheinung tritt und den Stufen eine eher grau oder grünliche Farbe verleiht, stellen, nach dem vorliegenden Material zu urteilen, ebenfalls eine recht einheitliche Suite dar. Als nähere Fundortsangabe findet sich hin und wieder auf solchen Stufen »Gletscher am Sella« angegeben. Neben Apatit ist hier wieder Adular stets vorhanden, doch ist er gerne beträchtlich größer entwickelt als unter a). Auch Quarz kann etwas hervortreten. Auf allen Stufen sind sehr kleine verrostete Pyritwürfelchen vorhanden, ferner sehr spärlich Desmin und Muskowitblättchen.

Die Apatite sind auf diesen Stufen nicht besonders zahlreich. Sie unterscheiden sich von den unter a) erwähnten durch klare Beschaffenheit; irgendwelche Opaleszenz wurde nicht beobachtet. Andeutungen von Violettfärbungen fehlen nicht ganz. Da diese Färbung unbeständig sein soll (Koenigsberger), sind sie vielleicht ursprünglich intensiver gefärbt gewesen. Auch hier erscheint sehr konstant die Kombination $c\,r\,x\,y\,m\,n\,\mu\,s\,v\,a$, von welchen Formen y und n am ehesten zurücktreten oder fehlen. Sehr selten tritt h in die Kombination ein. v ist gerne relativ

stark entwickelt und meistens matt. Als typischer Habitus ist (im Gegensatz zu der unter a) beschriebenen Serie) die in Fig. 16 dargestellte Entwicklung zu nennen. Das besonders kräftige Hervortreten von r bei oft starkem Rückgang der Basis kehrt auffallend oft wieder (siehe auch S. 237).

c) Ganz abweichend von den vorhergehenden Gruppen sind Stufen, auf denen weißer Periklin neben Apatit als Hauptkristallisation erscheint. Dem Aussehen nach gemahnen solche Exemplare an gewisse Sphen-Albit-Stufen von »Sella« (Typus III 15, Fundorte im Amphibolit der Val Torta bei Val Sella nach Koenigsberger lit. 15 S. 73). Diese Zugehörigkeit ist auf Grund der sauren Gesteinsunterlage ganz ausgeschlossen; vielmehr dürfte Typus I, 7 oder I, 7a in Betracht kommen, in welchen Quarz, Adular, Albit als Hauptmineralien, Apatit als mehr akzessorisch angegeben werden. Als Fundorte solcher Paragenesen werden u. a. die Fibbia, Lucendro und Monte Prosa angegeben. Auf einer solchen Stufe (Wi. 785) ist der Apatit weiß milchig und undurchsichtig und zeigt wie in noch viel reichlicherem Maße auch der Albit, eine Besprenklung von schön grün gefärbtem Chlorit, der unter der Lupe sich als ausgezeichnet wurmförmig erweist (Helminth). Diese Tatsache ist deshalb besonders interessant, weil unter den in der Sammlung aufbewahrten losen Kristallen mit Fundortsangabe »Sella« auffallend viele große, ganz tafelige Individuen vorhanden sind, die bei ähnlich undurchsichtiger Beschaffenheit und milchig weißer Farbe (analog dem Periklin) ebenfalls Spuren von staubartig feinem Helminth tragen. Solche Exemplare ähneln sonst keinen der hier zu beschreibenden Kristalle des St. Gotthards und entstammen möglicherweise einer Fundstelle, die ebenfalls hier einzuordnen ist.

d) Etwas analog der unter Fibbia c) besprochenen Paragenese und möglicherweise auch dort einzureihen ist eine Stufe, die neben größeren Adularen großen (fast 2 cm breiten) tafeligen Apatit von violetter Farbe trägt. Reichlich vertreten ist ferner gelblicher Desmin in Krusten, und in vereinzelten Schüppchen auch Hämatit. In einem Nachtrag zur Etikette notiert Wiser die Stufe: »dürfte wohl des beibrechenden Stilbites wegen am *NO* Abhang der Fibbia gefunden worden seyn«.

e) Eine Stufe (Wi. 822), die vorwiegend trüben Adular, spärlich Glimmer und Epidot neben Apatit trägt, ist besonders wegen einem darauf vorkommenden Apatitkristall bemerkenswert. Er entspricht der Figur 19 und zeigt ausgesprochen spitzpyramidale Begrenzung wegen starkem Vorherrschen von s. Die Kombination lautet $c\,r\,x\,y\,m\,\mu\,s\,o\,a$. Die übrigen Kristalle der Stufe zeigen dieselbe Kombination (z. T. mit n), haben aber ganz tafeligen Habitus. Allerdings ist auch auf ihnen s oft besonders stark entwickelt. Der spitze Kristall stellt also sowohl für die Stufe wie vielleicht für die Fundorte des St. Gotthards überhaupt ein Unikum dar.

Der Paragenese nach zu urteilen, dürfte die Stufe zum Typus Fibbia a) zu rechnen sein. In der Tat figurierte auch ursprünglich Fibbia als Fundortsangabe auf der Etikette. Wiser ersetzte aus unbekannten Gründen diese Bezeichnung durch »Sella«. Auch die Kombination ist dieselbe wie die unter Fibbia a) als typisch bezeichnete.

D) Stufen mit Fundortsbezeichnung, »Gotthard-Hospiz«.

a) Die große Mehrzahl der so bezeichneten Stufen erweist sich als von einheitlichem Charakter und zweifelsohne zusammengehörig. Die Begründung der Fundortsangabe findet sich auf Wisers Etikette zu (828), auf der es heißt: »Ich habe dieses und vier andere Exemplare im August 1854 von H. F. J. Nager Donazian in Urseren erhalten, welcher mir schrieb, daß dieselben nur zehn Minuten vom Hospitzium gefunden worden seyen«[1]. Wisers Bestände enthalten außer den erwähnten vier Stufen noch eine Reihe weiterer ganz ähnlicher, auch liegt in der Hauptsammlung eine große Stufe vor, die den oben genannten durchaus gleicht. Alle hierhergehörigen Exemplare haben eine sehr massige, typisch aplitische Gesteinsunterlage. Die Paragenese fügt sich in Koenigsbergers Typus I, 6° ein und umfaßt folgende Mineralien: Apatit, Adular, Laumontit, Desmin, Anatas Pyrit; von Bedeutung sind nur die ersten zwei.

Die Adulare bilden eine sehr dünne Kruste von kleinen Individuen auf der Gesteinsunterlage. Auf einer einzigen Stufe befindet sich ein etwas größerer Kristall, sehr schön nach dem Bavenogesetz verzwillingt. Ganz allgemein ist der Adular schwach bräunlich gefärbt. Die Zeolithe sind klein und meist sehr spärlich. Anatas ist fast stets vorhanden in winzigen blau gefärbten, undurchsichtigen, spitzpyramidalen Kristallen. Im allgemeinen sind die Anatase an die Bruchflächen des Gesteins gebunden und vergesellschaften sich mit dem Adular und dem Apatit ebensowenig wie auf den Stufen von Lucendro. Auf einer Stufe waren etwas größere verwitterte Pyritwürfel ebenfalls auf der Bruchfläche des Gesteins vorhanden.

Die recht zahlreichen Apatite auf diesen Stufen sind vielleicht die vollkommensten, die von den Gotthardfundstellen aufgewiesen werden. Bei vorzüglicher Klarheit und Durchsichtigkeit und tadelloser Flächenbeschaffenheit (nur r ist etwas gestreift) sind die Kristalle oft sehr wenig verzerrt und meistens von etwas dicktafeliger Gestalt. Die Kombination ist durchwegs einfach, indem konstant nur $c\,r\,x\,y\,m\,n\,\mu\,s\,a$ erscheinen;

---

1) Wiser beschrieb Apatit vom Hospiz in Leonhards Jahrbuch von 1845 und wieder in 1846. Er bezieht sich ganz bestimmt auf die hier zu erwähnenden Stufen. Möglicherweise ist oben angeführtes Datum ein Verschrieb und sind die übrigen Stücke später hinzu gekommen.

selten tritt noch o hinzu. Die Kristalle sind ziemlich klein und zeigen mitunter eine kaum wahrnehmbare Violettfärbung.

b) Vermutlich mit der letzten Gruppe verwandt, aber sowohl in der Gesteinsunterlage wie im äußeren Aspekt stark abweichend, sind einige weitere Stufen mit der Bezeichnung Hospiz zu nennen. Bei prinzipiell identischer Paragenese erscheinen auf diesen, neben den kleinen Adularen, die die Unterlage der Kristallisation gegen das Gestein hin bilden, auch noch größere Adulare von etwas milchigem Aussehen. Diese bilden den auffälligsten Teil der Stufen. Auch hier sind die Apatite klein aber sehr klar und schön ausgebildet. In der Kombination und im Habitus ähneln sie den oben beschriebenen; zum Teil tritt die Basis etwas mehr zurück, auch wurde ein durch y spitzpyramidal begrenztes Individuum beobachtet. Die von Wiser (lit. 39 S. 580) betonte enge Verknüpfung zwischen Anatas und Laumontit stützt sich vermutlich auf Beobachtungen an Stufen dieser Serie.

II. Kristallographische Beschreibung.

A) Zonen- und Formenentwicklung.

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt bereits einige allgemeine Angaben über Formen und Kombinationen gemacht worden sind, soll nun über die kristallographischen Befunde näher berichtet werden. Die Einteilung des Stoffes erfolgt nach den wichtigsten Zonenverbänden.

Zone $[1\bar{2}10]$[1]. In dieser Zone (der Formen I Stellung) sind außer $c\{0001\}$ und $m\{10\bar{1}0\}$ noch $F\{10\bar{1}4\}$, $r\{10\bar{1}2\}$, $x\{10\bar{1}1\}$, $\alpha\{30\bar{3}2\}$, $y\{20\bar{2}1\}$, $z\{30\bar{3}1\}$ und $?\pi\{40\bar{4}1\}$ an vorliegendem Material beobachtet worden. Währenddem $c\,x\,m$ konstant in allen Kombinationen erscheinen und auch r sozusagen immer vorhanden ist (wenigstens mit ganz schmalen Flächen), ist das Fehlen von y relativ oft zu beobachten. Die übrigen Formen sind recht selten und dort, wo sie auftreten, meistens nur in vereinzelten Flächen entwickelt.

$F\{10\bar{1}4\}$ wird von Koenigsberger (lit. 15 S. 39) mit ? an einer Kombination der Paragenese 1, 6°, II (Sellasee) angeführt. An vorliegendem Material wurde die Form an Kristallen der Suite Sella b) angetroffen. Kombination Nr. 26[2]). Es scheint ihr Auftreten mit dem dort typischen Habitus zusammenzuhängen, indem nämlich r unter den Bipyramiden gerne vorherrscht. Bei Verzerrungen können nicht benachbarte r-Flächen zum Schnitt kommen, wobei dann F der dazwischen liegenden Zone die

1) Es gelangen hier die viergliedrigen Zonensymbole nach L. Weber (lit. 33, 34) zur Benutzung. Vgl. P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie, II. Aufl., 1, S. 117.

2) Die Nummern der Kombinationen beziehen sich auf Tabelle 2.

gerade Abstumpfung der erzeugten Kante ist. Die Flächen waren zu klein, um eine Messung zuzulassen, so daß die Bestimmung nur aus den Zonenverhältnissen $r^1 - r^3$, und $r^2 - c$ erfolgen konnte (vgl. Fig. 3).

$\sigma\{10\bar{1}3\}$ ist 1870 von Schrauf als neue Form am Apatit von Sella beobachtet worden (lit. 30 S. 757).

$r\{10\bar{1}2\}$. Diese Form weist auf Kristallen von Poncione della Fibbia auffallend oft einen eigenartig »kannelierten« Bau auf, der bei näherer Betrachtung auf stufenartigen Aufbau zurückgeführt werden kann (siehe unten S. 252). An den betreffenden Stufen ist diese Erscheinung so häufig, daß sie für den Fundort als typisch bezeichnet werden kann.

$\varepsilon\{30\bar{3}4\}$; auch diese Form ist erstmals von Schrauf am Apatit von Sella konstatiert worden (lit. 30).

$\alpha\{30\bar{3}2\}$ wurde als vereinzelte Fläche an einem Kristall der Suite Sella a) (Wi. 814) beobachtet. Kombination Nr. 47. Die Diagnose erfolgte auf Grund einer Messung bei gutem Reflex. Es wurde erhalten

$m.y.$	30° 30′	berechnet	30° 31′
$m.\alpha.$	38 09	»	38 10
$m.x.$	49 41	»	49 $41\frac{1}{2}$

r fehlte in dem betreffenden Sextanten.

$z\{30\bar{3}1\}$ ist von den untergeordneten Bipyramiden I. Stellung noch die häufigste. Sie ist am gotthardér Apatit zuerst von Kenngott und Wiser 1863 beobachtet worden, und zwar, wie aus Wisers Originaletikette hervorgeht, auf der Stufe (Wi. 718) von Poncione della Fibbia. Auf dieser erscheint die Form an verschiedenen Kristallen in den Kombinationen 43 und 46. An Kristallen der Serie Sella a) konnte sie öfters festgestellt (Kombinationen 35, 45, 48) und einige Male durch Messungen bestätigt werden. Es wurde erhalten:

	(Wi. 780)	(Wi. 814)	(Wi. 734)	berechnet
$m.r.$	—	67° 01′	67° 01′	67° 02′
$m.x.$	49° 42′	49 44	49 41	49 43
$m.y.$	30 32	30 31	30 31	30 $32\frac{1}{2}$
$m.z.$	21 29	21 28	21 27	21 27
$m.?\pi.$	—	—	(17° 46′ — 18° 35′)	16 25

Die Form ist meist mit sehr schmalen Flächen vorhanden, doch kann sie gelegentlich, wie es z. B. auf (Wi. 734) der Fall ist, etwas größer entwickelt sein. An diesem Kristall ist unter z eine etwa gleich breite Fläche vorhanden, die allerdings gerundet ist und einen Lichtzug im oben angegebenen Abstand von m lieferte. Die Abweichung von π ist recht beträchtlich und die erhaltenen Werte liegen zwischen dieser Form und der von Walter (lit. 32) angegebenen Form $D\{13.0.\bar{13}.4.\}$. Der

Winkel $m.D.$ beträgt 19° 31′. Es handelt sich offenbar um eine Vizinalbildung zu π. Die Form selber ist von Schrauf an einem Kristall von Sella als neue Form 1870 gefunden worden (lit. 30 S. 756). Seine Messung $c.\pi. = 73° 30'$ kommt dem berechneten Werte sehr nahe.

Eine Tendenz zur Entwicklung der komplizierteren Formen ist in dieser Zone unverkennbar und macht dieselbe (speziell wie es scheint für die Sella) zur Hauptentwicklungszone. Dieser Charakter kommt allerdings nur bei der Gesamtbetrachtung zur Geltung und bleibt für den Einzelkristall meist von mehr untergeordneter Bedeutung. Die von Schrauf beschriebenen Kristalle führten je vier Bipyramiden I. Stellung und wie der Vergleich mit der Kombinationstabelle zeigt, beträgt am vorliegenden Material die größte Zahl der miteinander beobachteten Glieder fünf. Die stets oder fast stets vorhandenen Formen sind in den Größenverhältnissen ihrer Flächen außerordentlich variabel, und sowohl Basis und Bipyramiden wie z. T. auch das Prisma schwanken im einzelnen zwischen ganz schmaler und großer, habitusbestimmender Entwicklung, was zu einer bedeutenden Mannigfaltigkeit der Gestalten führt (vgl. unten S. 248).

Als Ganzes hebt sich die Zone an fast allen Kristallen durch die horizontale Kantenentwicklung kräftig hervor. Verzerrungen, die in einer Streckung nach einer horizontalen a-Achse bestehen, unterstreichen oft (in gewissen Sextanten wenigstens) die Bedeutung dieser Kantenrichtung. Relativ selten ist eine starke Zurückdrängung oder gar ein »Auseinanderreißen« der Zone durch die benachbarten.

Zone [$1\bar{2}13$]. Außer der allverbreiteten Form $s\{11\bar{2}1\}$ und den sehr wichtigen $\mu\{21\bar{3}1\}$ und $n\{31\bar{4}1\}$ wurde an einem Kristall noch $\varrho.\{41\bar{5}1\}$ beobachtet.

$\varrho\{41\bar{5}1\}$ wurde als neue Form von Schrauf 1870 an einem Kristall der Sella festgestellt (lit. 30 S. 756, dort auch abgebildet; Vgl. ferner Goldschmidt, »Atlas der Kristallformen« Bd. I, Fig. 96). Auch am vorliegenden Material wurde die Form an einem Kristall der Stufe (Wi. 727) aus der Serie Sella b) mit zwei symmetrisch liegenden Flächen beobachtet (vgl. Fig. 4). Diese sind sehr klein und matt, aber ganz scharf entwickelt. Die Messung gestaltete sich sehr schwierig, doch ergab das Mittel einer Reihe von Einstellungen für den Winkel $m.\varrho.$ 18° 01′. (Die Messung von Schrauf betrug 18° 00′.) Kombination Nr. 42.

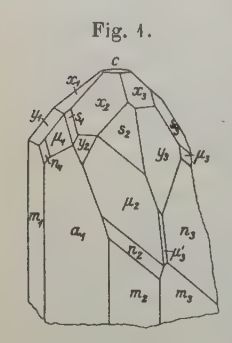
$n\{31\bar{4}1\}$. Am vorliegenden Material wurde n stets nur als rechte Form[1]) beobachtet. Die korrelate Ausbildung $n'\{13\bar{4}1\}$ wird zwar von K. Mieleitner in Hintze's Handbuch der Mineralogie bei den gotthardter

[1]) Also rechts des Prismas $\{10\bar{1}0\}$ liegend, unter Voraussetzung der heute üblichen Aufstellung.

Vorkommnissen S. 531 erwähnt, doch wird als Quelle nur Kenngotts »Mineralien der Schweiz« angeführt. Dort wird verzeichnet, daß »die Flächen ∞P, $\infty P2$, $0P$, $\frac{1}{2}P$, P, $2P$, $3P$, $P2$, $2P2$, $4P\frac{4}{3}$ und $3P\frac{3}{2}$, letztere auch holoedrisch« auftreten. Letztere Bemerkung bezieht sich wohl nur auf $3P\frac{3}{2}$. Kenngott gibt auch an anderer Stelle lediglich an, »Sehr selten kommen die Flächen $3P\frac{3}{2}$ holoedrisch vor«. Das Auftreten der linken Form n', wie sie z. B. Weinschenk bei der Beschreibung von Kristallen des Sulzbachtales (lit. 36) ausdrücklich erwähnt, bedarf für den Gotthard noch der Bestätigung.

$\mu\{21\bar{3}1\}$. Neben dem außerordentlich häufigen und wichtigen Auftreten der rechten Form, erscheint die linke Form $\mu'\{12\bar{3}1\}$ ganz untergeordnet. Dieselbe ist als spurenweise Abstumpfung der Kante zwischen s und der rechts gelegenen m-Fläche zwar nicht allzu selten, dagegen konnte eine wohl entwickelte Ausbildung nur ausnahmsweise festgestellt werden. Die beobachteten Kombinationen sind Nr. 25, 34, 36, 37, 46.

Fig. 1.



Einen ganz ungewöhnlichen Charakter trägt der in Fig. 1 abgebildete Kristall (Stufe Wi. 782, Fibbia d) Kombination 21). Hier erscheint μ' als Abstumpfung der Kante $\mu^2 n^3$, welche Flächen infolge ungewöhnlich großer Entwicklung einander direkt benachbart liegen. Die der Diagnose zugrunde liegenden Messungen sind die folgenden

		berechnet		berechnet
$m^2.n^2$ —	$m^3.n^3$ 22° 38′	22° 41½′	$m_1.\mu_2$ 80° 03′	80° 04′
$m_2.\mu^2$ 30° 20′	$m^3.\mu^3$ 30 21	30 21	$\mu^2.\mu'^3$ 20 03	19 52
$m^2.s^2$ 44 17	$m^3.s^3$ 44 16	44 18	$\mu^2.n^3$ 51 11½	51 08
$m^2.x^3$ 71 08	$m^3.x^4$ 71 05	71 08½		

Es tritt somit hier ein sonst ganz versteckter Zonenverband $[\bar{3}\cdot\bar{3}\cdot 6\cdot 27]$ in interessanter Weise hervor.

Die außerordentlich variable Flächengröße, die überhaupt von den Formen der gottharder Apatite aufgewiesen wird, ist innerhalb der vorliegenden Zone ganz besonders ausgeprägt. s ist an sehr vielen Kristallen eine vorherrschende Form, aber auch n und besonders μ sind nicht selten groß entwickelt. Schon Kenngott hebt hervor, daß diese gern hervortreten und an tafelartigen Kristallen sogar von unten und obenher zusammenstoßen unter Entwicklung der horizontalen Mittelkanten. Diese Erscheinung ist nicht etwa auf die gottharder Vorkommnisse beschränkt, sondern nach den in der Zürcher Sammlung aufbewahrten Stücken zu urteilen, überhaupt am schweizer Apatit häufig zu finden.

Ganz typische Entwicklung dieser Art zeigen Kristalle vom Galenstock, von der Festung Bätzberg (Uri), und besonders charakteristisch erscheint sie an fast jedem Individuum einer Suite aus dem Val Giuf, die unten nochmals zu erwähnen sein wird (Fig. 11). (Vgl. auch die Zeichnung des Apatits von Gletsch von Busz lit. 4, ferner lit. 8, Fig. 168.)

Demgegenüber aber können die drei Formen bis auf winzige Dimensionen zurückgehen, und was besonders auffallend ist, an einem und demselben Kristall in einigen Sextanten groß, in anderen ganz klein ausgebildet sein, so daß es schwierig wird, anzugeben, welche Formen am betreffenden Kristall die vorherrschenden sind. Eine Zeichnung von Schrauf (lit. 8, Fig. 112) gibt diese Verhältnisse in schematischer Darstellung für *s* wieder und läßt erkennen, wie die durch die Symmetrieebene verbundenen Flächen oft von ähnlicher Größe sind, währenddem die durch die Hexagyre verbundenen recht variabel dimensioniert bleiben. Derselbe Autor erwähnt auch, daß »statt den sechs Flächen der holoedrischen Form *s*, nur Flächen mit pyramidaler Symmetrie vorkommen.«

Die Zone [$1\bar{2}13$] tritt an fast jedem Kristall durch die Entwicklung der Kanten dieses Symbols deutlich bis sehr kräftig in Erscheinung. Besonders an Kristallen, an denen die *x*-Flächen gegenüber den *s*-Flächen etwas vorherrschen, kommt mit der Entwicklung der *x*-*x*-Kanten auch die Fortsetzung der Zone über *x* hinaus deutlich zur Geltung, und in diesem Sinne ist die Form *v*, als gerade Abstumpfung solcher Kanten bei oft länglicher Gestalt, manchmal deutlicher dieser Zone angehörig als derjenigen der Formen II Stellung. An gewissen Lucendrostufen wird eine ganz besondere Bevorzugung der Kantenrichtung [$1\bar{2}13$] durch Verzerrungen der ohnehin durch vorherrschendes *x* pyramidal begrenzten Kristalle hervorgerufen (Fig. 12). Diese Erscheinung hat offenbar weitere Verbreitung, indem sie auch von Jumilla (Spanien) durch Schrauf (lit. 30) und von Gellivara (Schweden) durch K. Zimanyi (lit. 47) bekannt geworden ist.

Zone [0001]. An Prismen wurden nur *m*{$10\bar{1}0$}, *a*{$11\bar{2}0$}, *h*{$21\bar{3}0$} und *h'*{$12\bar{3}0$} beobachtet. Neben dem nie fehlenden *m* erscheint noch *a* als sehr häufige und recht kombinationspersistente Form; *h* ist wesentlich seltener. Das Auftreten von *h'* ist bereits von Kenngott und Wiser beobachtet und später von C. Klein bestätigt worden (lit. 12 S. 486). Diese Autoren betonen, daß die Flächen dieser zwei Formen an beiden Seiten von *a* liegend beobachtet wurden. Es erscheint *h'*, wie am vorliegenden Material verschiedentlich beobachtet werden konnte, aber z. T. auch ohne die korrelate Form. Ein solches Auftreten ist Klein bekannt gewesen (ob vom Gotthard?), der es als die gewöhnlichere Erscheinung hinstellt. Bei der relativ großen Seltenheit der »holoedrischen« Entwicklung

konnte diese Frage nicht näher entschieden werden. Kenngott führt noch das Prisma $\infty P\frac{5}{4}$ an, und auch auf einer Etikette Wisers (Wi 734, Sella a) findet sich diese Form vermerkt. Eine Messung zur Bestätigung der Diagnose am betreffenden Kristall führte aber zu Werten, die auf h' deuten. Infolge Krümmung der Fläche war das Signal lang gezogen und ergab einen Lichtzug im Gebiete zwischen 18°58′ bis 19°46′ links von m. (Die berechneten Werte mk (41$\bar{5}$0) und mh sind 10°53′ bzw. 19°06′.) An anderen Kristallen erwiesen sich die Flächen von h oft als vertikal gestreift, auch sind stärkere Rundungen von m gegen a hin hie und da zu beobachten. Die bei Messungen erhaltenen Werte wie z. B.:

	Wi 772	Wi 824
$m.h$,	19°17′	19°01′,
$m.h'$.	21°05′—19°08½′	19°07½′

zeigen eine z. T. starke Abweichung vom berechneten Wert, und lassen, wie die erwähnten Eigenschaften der Beschaffenheit, eine gewisse Tendenz zur Vizinalenbildung vermuten[1]). Nach den Untersuchungen von J. Lorenz am Apatit von Ehrenfriedersdorf (lit. 21) sind in der Tat solche aus der Nähe von h bekannt. Im allgemeinen muß aber festgestellt werden, daß eine irgendwie ausgeprägte Neigung zur Ausbildung untergeordneter Prismen den gotthardег Kristallen ganz abgeht und auch die säulenförmigen Kristalle von Peccia (Tessin) und anderen schweizerischen Vorkommnissen scheinen keine solche Tendenzen aufzuweisen. (Kombinationen mit h': Nr. 31, 37, 39, 40, 44, 47.)

Auch die Prismen variieren stark in ihrer relativen Größenentwicklung und sind bald nach c, bald nach der Horizontalen gestreckt. In der Kantenentwicklung kommt die Zonenrichtung [0001] naturgemäß im ersteren Fall am stärksten zum Ausdruck. Sie kann, insofern die Formen $n\mu s$ groß sind und Mittelkanten bilden, fast ganz zum Verschwinden kommen (vgl. Fig. 14). m ist meistens mit den größten Flächen vertreten; das Verhältnis von a und h ist sehr variabel, meist herrscht a vor, doch konnte, wie bei der Besprechung der Lucendrostufen erwähnt wurde, z. T. sehr schön beobachtet werden, wie das Gegenteil der Fall ist und h gegenüber a deutlich vorwiegt.

Zone [5$\bar{7}$20]. Kanten dieser Richtung sind nicht selten zwischen $n\{31\bar{4}1\}$ und der Form $o\{31\bar{4}2\}$ entwickelt. Letztere ist, wie bereits erwähnt, recht verbreitet sowohl auf Kristallen von Sella wie besonders auf denjenigen der Poncione della Fibbia. Sie ist im Gegensatz zu den selteneren Formen unter den Bipyramiden I Stellung gewöhnlich ringsum ausgebildet.

---

1) C. Klein gibt an, daß der von ihm gemessene Kristall z. Teil glatte h-Flächen aufwies, die gute Reflexe lieferten.

o scheint am gottharder Apatit zuerst von Pfaff, 1860 (Pogg. Anl. CXI, S. 276, dort auch Figur, vgl. lit. 8, Bd. 1, Fig. 86) an Material von Sella beobachtet worden zu sein. Kenngott erwähnt sie merkwürdigerweise nur in Zusammenhang mit den Vorkommnissen von Lucendro und Sella, auch fehlt bei Koenigsberger lit. 15 ein Hinweis auf die Form bei der Paragenese I, 6.

Der Zonenzusammenhang zwischen n und o, der nach den Indizes naheliegend ist und oben symbolisiert ist, tritt im allgemeinen als Kantenrichtung sehr zurück gegenüber $\mu x = [1\bar{1}01]$ und $sy = [11\bar{2}6]$, in deren Schnittpunkt o liegt. Kanten dieser zwei Richtungen bilden die häufigste Begrenzung der Form (vgl. Fig. 6, 7).

Als interessante Ergänzung der Formenführung ist zu erwähnen, daß sowohl rechts wie links von $v\{11\bar{2}2\}$ die Kanten mit den r-Flächen gelegentlich durch kleine Flächen einer bis jetzt am Apatit scheinbar noch nicht beobachteten Form abgestumpft erscheinen. Sie möge als b bzw. b' bezeichnet werden. Speziell an einem Kristall (Wi 731, Sella) sind solch »holoedrisch« ausgebildete b-Flächen überaus deutlich zu sehen und auch an verschiedenen Ecken vorhanden. Sie sind aber wie die betreffenden v-Flächen an dem im übrigen sehr schönen Kristall, matt und lieferten keine brauchbaren Reflexe. Es konnte nur festgestellt werden, daß die Winkel r, b zirka 7° betragen. Allem Anschein nach handelt es sich somit um die neue Form $\{31\bar{4}6\}$ sowie ihre korrelate Ausbildung $\{13\bar{4}6\}$, die also in die vorliegende Zone gehört und ihre Ergänzung nach oben darstellen würde. Die Winkel r, b bzw. v, b berechnen sich zu 7°05′ bzw. 12°29′. Zur Sicherstellung dieser Form bedarf es noch der Möglichkeit einer einwandfreieren Messung. Die Kombination des betreffenden Kristalls ist Nr. 29.

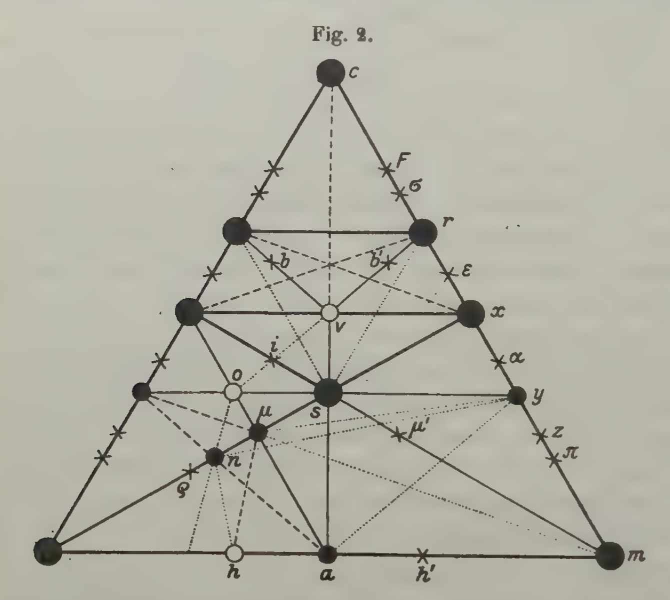
Zone $[4\bar{5}10]$. Als Kantenrichtung kommt diese Zone lediglich im Schnitte zwischen $h\{21\bar{3}0\}$ und $\mu\{21\bar{3}1\}$ zur Geltung. Eine Fortsetzung gegen die Basis, die durch das Auftreten der Form $i\{21\bar{3}2\}$ gegeben wäre, kommt an dem untersuchten Material so gut wie nie vor. Nur auf einer Stufe (P. V. 655 Fibbia) war sie öfters anzutreffen (siehe auch unten S. 255) und konnte durch eine Messung bestätigt werden. Es wurde erhalten:

		berechnet:
x, i,	15°32′	15°29½′
x, s,	26 51	26 51
x, m,	71 06½	71 08

Der zonale Zusammenhang, wie er auf diesem Kristall zur Geltung kommt, ist in Fig. 5 wiedergegeben; es ist ersichtlich, daß s–i–$x = [\bar{2}113$ und o–i–$v = [2\bar{4}23]$ als Kantenrichtungen vorhanden sind. Die Kombi- ist Nr. 41.

Zone [1$\bar{1}$00]. Im Gegensatz zu den zwei letztgenannten Zonen, die als Kantenrichtungen untergeordnet bleiben, ist diese (die Formen II Stellung umfassend) sehr oft deutlich ausgeprägt in den Kanten *a*, *s*, *s*, *v* {11$\bar{2}$2} und seltener auch in solchen *s*, *c* oder *v*, *c*. Nach der Häufigkeit des Auftretens ist *v* entschieden nach *n* und *μ* die wichtigste Bipyramide und wird dementsprechend von den meisten Autoren angeführt. Speziell an der Sella (*a*) tritt die Form gerne mit glatten groß entwickelten Flächen auf, die stellenweise sogar gegenüber *μ* und *s* vorwiegen. An anderen Fundstellen (Sella *b*, Fibbia) sind die Flächen auffallend oft rauh und matt. Der Zusammenhang von *v* mit der Zone [1$\bar{2}$13] ist bereits

Fig. 2.



erwähnt worden; die normalerweise vorhandenen Kanten mit *r* bringen die Zonen [2$\bar{4}$23] und [4$\bar{2}\bar{2}$3] deutlich zum Ausdruck. In denselben liegen auch die Flächen der bereits erwähnten neuen Form *b* {31$\bar{4}$6} und ihrer korrelaten Ausbildung.

Eine übersichtliche Zusammenfassung der über die Formen- und Zonenentwicklung mitgeteilten Einzelheiten bietet die schematische Dreieckprojektion Fig. 2, wie sie P. Niggli für Übersichtszwecke empfiehlt. Die relative Häufigkeit der Formen ist angedeutet, und auch die eingetragenen Zonenlinien, welche die häufigsten beobachteten Kantenrichtungen darstellen, sind nach ihrer Häufigkeit in großen Zügen differenziert.

Die Figur gestattet manche Einzelheiten der Habitusentwicklung, die unten noch eingehender besprochen wird, herauszulesen. So ist ersichtlich, daß als Begrenzungselemente der Basis fast ausschließlich die Formen I

Stellung in Betracht kommen. Die paramorphe Verteilung von Flächen und Kanten ist sehr ausgesprochen, doch zeigen deutlich die zahlreichen wichtigen Verbindungslinien, die von s ausstrahlen, daß diese Form gerne groß entwickelt ist und so mit allen benachbarten Flächen (auch ferner gelegenen) zum Schnitt kommt. Dadurch kommen die korrelaten Zonen als Kanten z. T. zur Entwicklung, ohne daß entsprechende Formen vorhanden wären. Bei den Hauptbipyramiden sind die Mittelkanten r, r sehr oft entwickelt, ebenfalls solche x, x (mit oder ohne Abstumpfung durch v das gewöhnlich dann mit Kanten vs unten, vr oben abschließt). Bei großer Entwicklung von s kommen die Kanten xx in Wegfall. Die seltenen Mittelkanten ss lassen sich im Diagramm nicht angeben. Die Tendenz zur Entwicklung von Zonen des allgemeinen Symbols $[uv\omega 0]$ nimmt in der Reihenfolge Bipyramiden I Stellung→ Bipyramiden II Stellung→μ→n ab, und die zwei letzten sind als fast ganz im Zeichen der Zone $[1\bar{2}13]$ entstanden aufzufassen. a oder m bilden ihren normalen Abschluß nach unten[1]).

Die vorsichtige Verfolgung solcher durch die hervortretenden Kantenrichtungen unterstrichenen Zusammenhänge ist auch deswegen wichtig, weil sie zeigt, daß durch verschiedenes Vorherrschen der Einzelformen (Habituswechsel) die Zonenverbände in ganz verschiedenem Maße betont werden. So ist es z. B. klar, daß auf den in den Figg. 18, 12 dargestellten Kristallen die Zone $[1\bar{2}13]$ weit deutlicher in Erscheinung tritt als etwa in Fig. 13, die ganz überwiegend von $[0001]$ und $[1\bar{2}10]$ beherrscht wird. Auch in Fig. 17 ist $[1\bar{2}13]$ durch die Kanten v, x viel stärker betont, doch kommen hier auch die Querzonen $[11\bar{2}6]$ und $[2\bar{4}23]$ durch die Kanten y, s, y bzw. v, r, r deutlich zur Geltung. Erstere ist besonders in Fig. 20 sehr markant angedeutet. In Fig. 18 sind es $[0001]$ und $[1\bar{2}13]$, die vorzugsweise die Gestalt beherrschen, währenddem in Fig. 15 $[0001]$, $[1\bar{2}10]$ und $[1\bar{2}13]$ ziemlich gleichmäßig am Aufbau beteiligt sind. In Fig. 16 kommt außer diesen noch $[2\bar{4}23]$ durch die r, r-Kanten schön zum Ausdruck. Eine starke Unterdrückung von $[0001]$ ist besonders in Fig. 14 und 9 zu sehen[2]).

---

1) Die vorliegende Figur weicht von der entsprechenden Fig. 182 bei P. Niggli lit. 22, Bd. II, S. 397 in Einzelheiten insofern deutlich ab, als die korrelaten Zonen im Sinne der paramorphen Symmetrie stärker differenziiert erscheinen und die Zonen $[uv\omega 0]$ weniger hervortreten (ausgenommen natürlich $[1\bar{2}10]$). Auch treten als Kanten einige mehr untergeordnete Richtungen in Erscheinung. Im allgemeinen ist aber der Charakter beider Projektionen ein durchaus ähnlicher und steht dem Projektionsbild des idealen hexagonal isometrischen Typus loc. cit. Fig. 324 und lit. 25, Fig. 55 b sehr nahe.

2) Es ist zu betonen, daß die erwähnten Kristalle sich in der Kombination ziemlich gleich bleiben. Ganz die gleichen Variationen ließen sich natürlich an einer sich genau gleichbleibenden Grundkombination konstruieren.

Durch ausgedehntere Beobachtungen dieser Art wird vielleicht der Zonenbegriff, der durch die neuesten morphologischen Arbeiten P. Nigglis ganz in den Vordergrund getreten ist, auch der Klassifikation von Habitustypen dienstbar gemacht werden können.

Der Apatit vom St. Gotthard wurde von H. Baumhauer (lit. 1) in die von ihm ausgeschiedene 3. Gruppe gestellt, welche die Kristalle vom Achsenverhältnis $a:c = 0{,}73400$ umfaßt. Diese Einordnung erfolgte auf Grund eigener Messungen, sowie des von Schrauf in seiner schon mehrfach zitierten Arbeit (lit. 30) benutzten Fundamentalwinkels $c, x = 40°17'$[1]). Die bei Anlaß der vorliegenden Arbeit ausgeführten Messungen lieferten Resultate, welche durchwegs nur ganz unerheblich von den aus diesem Achsenverhältnis hervorgehenden Werten abwichen. Im folgenden werden noch die Hauptwinkel mitgeteilt, die an je einem typischen Kristall vom Poncione della Fibbia, der Serie Hospiz a) und der Serie Sella a) ermittelt wurden. Aufgenommen sind nur Werte, die als Mittel einer Reihe guter Messungen sichergestellt werden konnten. Wie ersichtlich halten sich dieselben einzel genommen sehr nahe an die berechneten Werte und speziell die Mittelwerte der drei Reihen zeigen fast vollständige Übereinstimmung mit diesen.

Tabelle 1.

Winkel	Kristall der Fibbia	Kristall der Serie Hospiz a)	Kristall der Serie Sella a)	Mittel	Berechnet
$m.r$	67° 02′	67° 02½′	67° 03′	67° 02½′	67° 02′
$m.x$	49 42½	49 44	49 44	49 43½	49 43
$m.y$	30 33½	30 32½	30 34	30 33	30 32½
$m.n$	22 41	22 42	—	22 41½	22 41½
$m.\mu$	30 21	30 20½	30 21	30 21	30 21
$m.s$	44 18	44 17	44 18	44 18	44 18
$s.x$	26 50	26 51	26 49	26 50	26 50½
$x.x$	37 43½	37 42	37 42	37 42½	37 43
$s.a$	34 15½	34 15½	34 16½	34 16	34 16

B) Kombinationen.

Im folgenden werden die beobachteten Kombinationen in tabellarischer Form mitgeteilt. Einige an vorliegendem Material nicht beobachtete aber für die gottharder Lagerstätten interessante Kombinationen wurden der Literatur entnommen; sie werden mit Quellenvermerk angeführt. Diejenigen Kombinationen, die mit keinem Fundortsvermerk versehen sind, sind häufiger und in verschiedenen Suiten gefunden worden.

1) v. Kokscharow erwähnt (lit. 19, S. 170) ebenfalls den gottharder Apatit und benutzt den als Mittelwert erhaltenen Winkel $x, x = 37°41\frac{1}{4}'$ als Fundamentalwinkel. Er zitiert ferner Messungen von Descloiseaux ($x, x = 37°45'$), Kupffer ($m, x = 49°43'\,6''$) und G. Rose ($m, x = 49°43'$), die zwei letzten also in genauer Übereinstimmung mit dem erwähnten Achsenverhältnis.

Tabelle 2.

Zahl der Formen	Nr.	Kombinationen	Bemerkungen
6	1	*c r x m μ s*	Fi Sel
	2	*c r x y m s*	
7	3	*c r x y m μ s*	
	4	*c r x m s v a*	Sel a)
	5	*c r x m μ s a*	
	6	*c x y m μ s a*	Lu a)
8	7	*c r x m μ s o a*	Fi a)
	8	*c r x m n μ s a*	
	9	*c r x y m s v a*	Fi
	10	*c r x y m μ s a*	
	11	*c r x y m μ s v*	
	12	*c r x y m n μ s*	
	13	*c r x y m μ μ' s*	Komb. d. Figur v. Hauy lit., 8 Fig. 14
9	14	*c x y m μ s v a h*	Komb. d. Figur v. Mohs-Haidinger lit. 8, Fig. 24
	15	*c r x m μ s v a h*	Fi a)
	16	*c r x m μ s o v a*	Fi c)
	17	*c r x m n μ s v a*	besonders Sel a)
	18	*c r x y m μ s v a*	
	19	*c r x y m μ s o a*	Fi
	20	*c r x y m n μ s a*	Überall Grundkomb.
10	21	*c r x y m μ s v a h*	Fi
	22	*c r x y m n μ s o a*	Speziell Fi a)
	23	*c r x y m n μ s v a*	Speziell Sella
	24	*c r x y m n μ s a h*	
	25	*c r x y m n μ μ' s a*	Fi d)
	26	*c F r x y m n μ s v*	Sel b)
	27	*c σ ε x y m μ s v a*	Zitiert n. Schrauf, lit. 30
	28	*c x y m μ s v h a k*	Zit. n. Figur v. Mohs-Haidinger lit. 8, Fig. 22.
	29	*c r x y m μ s v b a*	Sella a)
11	30	*c r x y m n μ s v a h*	
	31	*c r x y m n μ s v a h'*	Sel a)
	32	*c r x y m n μ s o a h*	besonders Fi a)
	33	*c r x y m n μ s v o a*	Sella
	34	*c r x y m n μ μ' s o a*	Fi a)
	35	*c r x y z m n μ s v a*	Sel a)
12	36	*c r x y m μ μ' s v o a h*	Fi a)
	37	*c r x y m μ μ' s v a h h'*	Fi a)
	38	*c r x y m n μ s v o a h*	
	39	*c r x y m n μ s v o a h'*	Sel a)

Zahl der Formen	Nr.	Kombinationen	Bemerkungen
	40	*c r x y m n μ s v a h h'*	Fi a)
	41	*c r x y m n μ s v i o a*	Fi a)
	42	*c r x y m ρ n μ s v o a*	Sel b)
	43	*c r x y z m n μ s o a h*	Fi a)
13	44	*c r x y m n μ s o v a h h'*	Sel a)
	45	*c r x y z m n μ s v o a h*	Sel a)
	46	*c r x y z m n μ μ' s o a h*	Fi a)
	47	*c r x α y m n μ s v o a h'*	Sel a)
	48	*c r x y z π m n μ s v o a*	Sel a)
	49	*c r x y π m ρ n μ s v o a*	Zitiert n. Schrauf, lit. 30

Auf Grund von diesen Kombinationen ergibt sich folgende, nach der lokalen Kombinationspersistenz geordnete Reihenfolge der Formen. (Tab. 3).

Tabelle 3.

Form		Persistenz	Form		Persistenz
Buchstabe	Symbol		Buchstabe	Symbol	
c	{0001}	100	*h'*	{12$\bar{3}$0}	12
x	{10$\bar{1}$1}	100	*μ'*	{12$\bar{3}$1}	12
m	{10$\bar{1}$0}	100	*z*	{30$\bar{3}$1}	10
s	{11$\bar{2}$1}	100	*π*	{40$\bar{4}$1}	4
μ	{21$\bar{3}$1}	92	*ρ*	{41$\bar{5}$1}	4
r	{10$\bar{1}$2}	90	*i*	{21$\bar{3}$2}	2
a	{11$\bar{2}$0}	82	*F*	{10$\bar{1}$4{	2
y	{20$\bar{2}$1}	80	*α*	{30$\bar{3}$2}	2
v	{11$\bar{2}$2}	60	*σ*	{10$\bar{1}$3}	2
n	{31$\bar{4}$1}	54	*ε*	{30$\bar{3}$4}	2
o	{31$\bar{4}$2}	38	*k*	{41$\bar{5}$0}	2
h	{21$\bar{3}$0}	30	*b*	{31$\bar{4}$6}	2

Es ist zu vermuten, daß auch die Beobachtung weiterer Kombinationen diese Reihenfolge nicht stark beeinflussen würde.

C) Die Habitusentwicklung.

Von P. Niggli (lit. 22, 25)[1]) ist der Apatit zu den Mineralien des »Hexagonal isometrischen Typus« gestellt worden. Maßgebend für diese Zuteilung war das Achsenverhältnis (das allerdings gegenüber dem theoretischen Werte 1 : 1 etwas klein ist), vor allem aber die gesamte Formenentwicklung und die daraus abzuleitenden zonalen Verhältnisse. Auch die

1) Vgl. auch E. v. Fedorow (lit 7), der außerdem noch eine verwendete Aufstellung benutzt.

verschiedenen in Erscheinung tretenden Modifikationen des Habitus, die ja bekanntlich vom extrem stengeligen bis zum rein tafeligen Typus variieren, ergeben im Mittel den isometrischen Charakter der an vielen Kristallen handgreiflich in Erscheinung tritt.

In diesem Zusammenhang erscheint es von besonderem Interesse die Variationsbreite des Habitus an einem typischen Vorkommnis zu verfolgen. Nun geht aus der paragenetischen Beschreibung hervor, daß am St. Gotthard nicht ein Vorkommnis sondern deren viele vorliegen, die voneinander deutlich unterschieden sind. Indessen darf für alle prinzipiell identische Entstehungsart vorausgesetzt werden, und die im ganzen recht beschränkte paragenetische Variationsbreite, die an den Stufen zutage trat, läßt die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß auch die effektiven Schwankungen der Entstehungsbedingungen gering blieben. So bietet die Serie der hier vorkommenden Habitusgestaltungen ein Beispiel für den Grad der Empfindlichkeit des Apatits gegenüber relativ unbeträchtliche Wechsel der äußeren Faktoren.

Schon die Besprechung der Einzelformen zeigte, daß fast alle Formen einem sehr erheblichen Wechsel der Dimensionierung unterworfen sind, und es ist angedeutet worden, daß eine große Mannigfaltigkeit im Habitus daraus resultiert. Für die Besprechung der so zustandekommenden Typen ist es zweckmäßig von einer mittleren Entwicklungsart auszugehen.

Solche isometrischen Individuen mußten bei der allgemeinen Schilderung der Stufen (Fibbia a, Sella a) verschiedentlich als typische Erscheinung erwähnt werden. Das isometrische der Entwicklung ist nicht etwa die Folge besonders reichlicher Formenführung, sondern beruht lediglich auf der weitgehenden Ähnlichkeit der Dimensionierung der normalen Formen. Die Erscheinung der stark wechselnden Größe der einzelnen Flächen einer Form kommt diesem Habitustyp insofern zugute, als sie ausgleichend wirkt. Schon in einzelnen Abbildungen der älteren Autoren ist der Typus angedeutet (vgl. Kenngott lit. 11, Fig. 86, ferner lit. 8, Fig. 22, 24, 25 nach Haidinger). Ferner zeigt die vorliegende Fig. 15, gezeichnet nach einem Kristall der Poncione della Fibbia, die Tendenz, fast kugelige Gestalt anzunehmen[1]). Die übrigen Habitustypen leiten sich zwanglos aus diesem zentralen Typus ab.

Die relative Zunahme der Basis führt durch Abplattung zunächst zu linsenförmigen Kristallen, die im einzelnen noch manche Variationen aufweisen können. So stellt Fig. 14 gezeichnet nach einem typischen Individuum der Fibbia einen bereits deutlich abgeflachten Kristall dar. Er

---

1) Fast buchstäblich kugelige Gestalt haben die von A. Schmidt lit. 29, S. 551 abgebildeten Kristalle von Tavetsch. Die Formenführung ist allerdings mannigfaltiger als an den vorliegenden Kristallen.

hat die schon oben erwähnte charakteristische Entwicklung von μ. Fig. 13 ist durch noch stärkeres Hervortreten von c bereits als dicktafelig anzusprechen, und nur graduell von ihm verschieden ist der ausgesprochen tafelige Typus, der zumal an größeren Kristallen von Sella in reiner Form erscheint. Die von Wiser lit. 42, S. 12 angegebenen Ausmaße eines solchen Kristalls, nämlich 33 $\times$ 22 $\times$ schwach 5 mm, zeigen deutlich das vollkommene Vorherrschen der Basis. Da auch an diesen Kristallen die Bipyramiden neben dem Prisma schmal aber deutlich zur Entwicklung gelangen, unterscheidet sich allerdings der Typus vom einfach tafeligen mit nur c, m, wie er z. B. an manchen Individuen von Peccia im Maggiatal (Tessin) als Grenzfall des dort typischen reinen oder fast reinen säuligen Habitus erscheint, am Gotthard aber kaum auftritt. (Vgl. indessen das unter Fibbia b) angeführte Individuum.)

Eine Zunahme der Bipyramiden unter gleichzeitigem Zurücktreten von c und m führt, wenn die Entwicklung der Hauptbipyramiden ungefähr gleichmäßig bleibt, zu Gestalten, die eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Brillantschliff aufweisen. Diese Ähnlichkeit kann auch dadurch erhöht werden, daß die Dimensionierung des oberen und unteren Endes ziemlich stark ungleich bleibt, so daß die eine Basisfläche noch relativ groß, die andere bereits stark reduziert erscheint. Solches ungleiches Wachstum der beiden Enden ist überhaupt häufig und kann Anlaß zu scheinbarer Hemimorphie geben (vgl. V. Dürrfeld lit. 6, S. 590; Kristalle der Göschener Alp).

Insofern nur eine Bipyramide zum Vorherrschen kommt, ist es meistens r, so daß flachpyramidale Gestalten resultieren. Doch ist die Neigung zur Bildung solcher Kristalle nicht ausgesprochen und bleibt weit hinter dem von G. v. Rath abgebildeten Fall zurück. (Lit. 28, S. 426. Apatit von Cavordja Tobel gezeichnet nach Nr. 726 der Wisersammlung.)

Viel häufiger dagegen ist das Hervortreten einzelner Bipyramiden bei gleichbleibender oder gar zunehmender Wichtigkeit von m. So entstehen die prismatisch-bipyramidalen Individuen mit oft sehr zurücktretender aber wohl nie fehlender Basis. Als derart vorherrschende Bipyramiden sind r sowie auch x und y beobachtet worden. Solche Gestalten scheinen an gotthardиer Kristallen noch nicht abgebildet worden zu sein, weshalb hier von jedem ein Beispiel angeführt werden möge. Fig. 16 stellt einen prismatisch-stumpfpyramidalen Typus mit vorherrschendem r dar, wie besonders auf Stufen der Gruppe Sella b gefunden wurde. Fig. 21 gibt den viel selteneren Habitus mit herrschendem x wieder. Besonders deutlich war derselbe an einem Kristall der Fibbia zu sehen. Die spitzere Ausbildung mit vorherrschendem y (Fig. 20) wurde besonders an Kristallen von Lucendro beobachtet. Ebenfalls in diese Kategorie gehören die durch

s oder die Bipyramiden III Stellung pyramidal begrenzten Individuen (Fig. 1, 19). Sie sind als Ausnahmen zu betrachten.

Einen dritten Typus der Habitusgestaltung stellen die Kristalle mit mehr oder weniger bevorzugten Prismen dar. Eine größere Zahl der in der Literatur abgebildeten Kristalle des St. Gotthard läßt sich in diese Gruppe einordnen[1]). Sie darf deswegen nicht als allgemein vorherrschender Typ gewertet werden, wenn sie auch wirklich häufig ist. Man kann etwa drei Stufen der prismatischen Entwicklung unterscheiden, je nachdem *m* etwa quadratisch, deutlich nach der *c*-Achse gestreckt oder dann lang nach dieser gestreckt erscheint. Die zwei erstgenannten Möglichkeiten sind weitaus die häufigsten. Nicht selten bleibt die Entwicklung der Bipyramiden und Basis weitgehend isometrisch, was zu einer gewissermaßen kuppelförmigen Endbegrenzung führt (Fig. 17).

Beispiele von länger gestreckten Individuen sind, wie bereits erwähnt, besonders am Lucendro angetroffen worden, ergeben sich aber zur Seltenheit auch als Grenzfälle der sonst nur mäßig gestreckten Kristalle der Sella. Die betreffenden Exemplare von Lucendro sind stets ziemlich klein doch zeigt die Zeichnung Fig. 18, daß es sich bereits um echt prismatische Kristalle handelt. Kenngott bezieht sich vielleicht auf dieselben, wenn er schreibt lit. 11, S. 359. »Die Kristalle vom Lucendro sind in der Regel prismatisch, und an den Enden herrschen die pyramidalen Flächen vor.«

Als Fazit dieser Beobachtungen ist also festzustellen, daß auf den engeren Fundstellen des St. Gotthard die Grundzüge eigentlich der gesamten Variationsbreite der Habitusentwicklung zu erkennen sind[2]). Vom dünntafeligen sogar »scheibenförmigen« Kristall bis zum deutlich langprismatischen spannt eine ihrem Wesen nach kontinuierliche Serie von Entwicklungsarten. Eine typische Änderung der Formenentwicklung geht solchen Schwankungen nicht parallel, so daß nichts im Wege steht, die ganze Mannigfaltigkeit tatsächlich als Variation einer mittleren Gestalt mit Gleichgewicht der Formen anzusehen. Keine Form scheint zum Vor-

---

1) Vgl. in lit. 8 z. B. die Zeichnungen Levys.

2) Besonders deutlich geht dies (natürlich unter Vernachlässigung von Einzelheiten der Kombinationen) aus dem Vergleich der hier beschriebenen und z. T. abgebildeten Kristalle mit den gewissermaßen als Normaltypen zu betrachtenden Kristallen, die bei P. Niggli lit. 22, Bd. II auf Fig. 181 abgebildet sind. Die erwähnten, seltenen, säulig ausgebildeten Kristalle der Sella sind etwa mit der Abbildung 181 E zu vergleichen, währenddem 181 A mit ganz rein säuligem Typus den Individuen von Peccia entspricht. Die lang-säuligen Kristalle vom Lucendro sind von ähnlichem Typus wie 181 R, ferner ist die Analogie zwischen den vorliegenden Fig. 16, 13 und 20, mit 181 H, P und S offensichtlich. Die typischen Kristalle der Sella haben meistens etwas gestreckte Gestalt wie 181 N, O, Q, währenddem diejenigen der Serien Fibbia a) und Hospiz a) eher K, L, M an die Seite zu stellen sind.

herrschen prädestiniert zu sein, die Entwicklungstendenzen sind im Gegenteil gleichmäßig verteilt, wie das bei einer Kristallart von isometrischem Grundcharakter erwartet werden muß.

D) Wachstumserscheinungen.

Es mögen hier noch einige Wachstumserscheinungen Erwähnung finden, welche das Bild der äußeren Morphologie in z. T. charakteristischer Weise beeinflussen.

Bereits oben ist die Eigenschaft der Form *r* an Kristallen der Poncione della Fibbia, einen treppenförmigen Bau aufzuweisen, erwähnt worden. An einigen günstigen Kristallen (besonders Wi. 718) konnte derselbe näher untersucht werden und seine ziemlich komplizierte Natur festgestellt werden. Wie aus der Fig. 14 hervorgeht, ist *r* aus kleineren, getrennten aber in einer Ebene liegenden Flächensegmenten aufgebaut, die sich, da die Abstände äußerst klein sind, zu einer kannelierten Scheinfläche ergänzen. Die verschiedenen parallelen Flächensegmente gehören Teilindividuen an, die bei paralleler Stellung (gleichzeitiges Einspiegeln gleichwertiger Flächen!) aufeinander getürmt sind. Fig. 10 stellt die Erscheinung dar, ist aber insofern schematisiert, als Verzerrungen der Teilindividuen fortgelassen sind. Ein Übergreifen dieses Aufbaus auf die Flächen der anderen Formen ist z. T. angedeutet, bleibt aber ganz untergeordnet. An dem Aufbau der Teilindividuen sind *c r x y m* beteiligt.

An einem tafeligen Kristall der Sella (Wi. 711) setzt ebenfalls oberhalb *r* ein ausgezeichnet treppenförmiger Aufbau ein, der lediglich die Flächen von *c* und *r* umfaßt. Die »Stufen« sind hier weit größer entwickelt als an den oben erwähnten Individuen, bei welchen eine Deutung der Furchen auf *r* nur bei stärkerer Vergrößerung möglich wird.

Besonders häufig sind ferner Verwachsungen, die speziell eine Wiederholung einzelner Prismenflächen zur Folge haben, ferner aber auch eine Repetierung von anderen an den Prismen grenzenden Flächen verursachen können. Die einzelnen Teile erscheinen nach einer Fläche von *m* verwachsen und stoßen in stark ausgeprägten einspringenden Winkel aneinander, welch letztere einen durchaus zwillingsartigen Habitus hervorrufen. Daß es sich dabei wirklich nur um Parallelverwachsungen handelt geht aus einem Ätzversuch hervor, der an einem typischen Individuum dieser Art gemacht wurde. HNO_3 (1 : 10) lieferte bei halbstündiger Einwirkung auf die Prismenflächen, zahlreiche scharf ausgebildete Ätzfiguren deren Gestalt ganz ähnlich war wie die von J. Lorenz (lit. 21) nach Versuchen am Apatit von Ehrenfriedersdorf beschriebenen und abgebildeten. Die Ätzfiguren wiesen rechts und links des einspringenden Winkels gleiche Orientierung auf und nicht etwa spiegelbildliche, wie bei Zwillingsbildung

zu erwarten wäre. Im übrigen scheint sich die von A. Kenngott betonte Erscheinung, daß die Zone der Bipyramiden III Stellung zu beiden Seiten solcher einspringender Winkel gleich gerichteten Verlauf nimmt, ausnahmslos zu bestätigen. Die Repetierung erfolgt meist nur einmal, doch wurde auch eine mehrfache Wiederholung von *a* und *h* beobachtet (Wi. 733) wie in Fig. 8 dargestellt ist.

Eine ganz analoge Wachstumserscheinung wie die zuerst erwähnte beschrieb Schrauf (lit. 30 S. 759) am Apatit von Schlackenwald, nur war dort *y* die betroffene Form und die Repetierung umfaßte lediglich *m y c*. Auch dort zeigte sich die Erscheinung zunächst als »vertieften Streif« auf den *y*-Flächen. Treppenförmiger Bau ist am schweizer Apatit häufig und ist auch nach solchem in der Literatur abgebildet worden, so von Schmidt (lit. 29 Apatit von Tavetsch) und Busz (lit. 4 Apatit von Gletsch). In beiden Fällen ist *r* an der Repetition beteiligt. Auf Kristallen der Zürcher Sammlung finden sich derartige Erscheinungen ziemlich oft wieder, so an Individuen vom Fort am Bühl, ($x \cdot c$ treppenförmig) vom Bätzberg ($r \cdot c$ oder $x \cdot c$ treppenförmig; vgl. Fig. 9) und vom Val Giuf. Die aufgesetzten Tafeln des letzteren Fundorts haben ebenfalls *x* oder *r* (letztere Form am Hauptindividuum untergeordnet oder fehlend als Begrenzung der Basis und sind auch dadurch interessant, daß *s* und z. T. auch *i* am Nebenindividuum erscheinen, woselbst sie die Fortsetzung der Flächen am Hauptindividuum darstellen. Auf ähnliche Wachstumsbestrebungen zurückzuführen ist vielleicht auch die an einer Stufe der Lukmanierschlucht (V. S. 8900) zu beobachtende, innige, dachziegelartige Verwachsung der Individuen, welche bereits L. Weber beschrieben hat (lit. 35).

E) Schlußwort.

Es mag zum Schlusse noch die Frage gestellt werden, inwiefern eine Unterscheidung zwischen den Kristallen der einzelnen Fundorte des St. Gotthards, unter sich und von diesen gegenüber Kristallen ganz anderer Lokalitäten möglich ist. Über den ersten Punkt ergeben die vorangegangenen Beobachtungen ohne weiteres Auskunft.

Die Zusammenstellung einiger Hauptbefunde für die wichtigsten Serien (Tabelle 4) zeigt, daß in der Tat eine gewisse lokale Differenzierung der Entwicklungstendenzen festzustellen ist, die bis zu einem gewissen Grad, und typische Kristalle vorausgesetzt, eine Fundortsdiagnose auch unabhängig von der Paragenese und den im übrigen sehr charakteristischen Eigenschaften der Farbe, Beschaffenheit usw. gestattet. Diese Einschränkung ist wesentlich, da auf allen Stufen stets durchaus vieldeutige Individuen vorhanden sind und das Auftreten von charakteristischen Formen

wie *o* und *v*, wie bereits betont, keineswegs nur auf einzelne der Fundorte beschränkt ist.

Die so umschriebene bedingte Möglichkeit, auf rein kristallographischem Wege die einzelnen gotthardér Fundstellen auseinanderzuhalten, bezieht sich in ganz gleicher Weise auf die Unterscheidung von Kristallen anderer Lagerstätten. So gewinnt man leicht die Überzeugung, daß an vielen anderen Fundorten Kristalle erscheinen, deren Kombination und Habitus den Gotthardér Individuen erstaunlich nahe stehen. Anderseits weisen sogar Apatite von genetisch eng verwandten Lagerstätten nicht selten sehr erhebliche Divergenzen der Ausbildungsart auf. Einige wenige Beispiele aus der Schweiz mögen dies illustrieren.

Tabelle 4.

Serie	Typische Kombination	Habitus	Farbe usw.
Fibbia a)	*c r x y m n u s o a*	linsig bis kugelig	klar; farblos-violett. *r* treppenförmig
Lucendro a)	*c* (*r*) *x y m* (*n*) *μ s a*	gerne durch *x* pyramidal begrenzt m. kleiner Basis. Verzerrt n. *xx̄*-Kante z. T. n. *c*-Achse langprismatisch	grau und trüb
Sella a)	*c r x y m n μ s v a*	gerne deutlich n. *c*-Achse gestreckt; kleine Krist. kugelig	klar-undurchsichtig. Lichtschiller
Sella b)	*c r x y m n μ s v a*	gerne durch *r* ausgespr. pyramidal begrenzt m. kleiner Basis.	klar; farblos bis schw. violett
Hospitz a)	*c r x y m n μ s a*	dicktafelig	sehr klar, farblos

Bereits Kenngott betont, daß manche schweizerische Fundstellen durch bemerkenswert formenarme Kombinationen charakterisiert sind, z. B. die von Weilerstauden bei Hospental und vom Maggiatal (Tessin). Von letzterem Fundort besitzt die hiesige Sammlung eine ziemlich zahlreiche Auswahl, die fast durchwegs aus den rein säuligen bis tafeligen Individuen besteht, die bei der Habitusbesprechung schon Erwähnung fanden. Alle diese Kristalle tragen sehr eigenes Gepräge, auch infolge ihrer etwas fahlen, grünlich-gelblichen Farbe bei trüber bis ziemlich durchsichtiger Beschaffenheit. Die Kombination bleibt meist ganz einfach *m c s* mit gelegentlicher Entwicklung einiger anderer Formen. Ähnliche Kombinationen und kurzsäuligen Habitus zeigen oft die Kristalle von Riedertobel bei Amsteg, welche rosa bis violette Farbe haben, z. T. aber ganz

farblos bleiben und *c m s* oder *c x m s* führen, wobei dann *x* ganz zurücktritt, so daß der einfache Habitus gewahrt bleibt.

Solche Kristalle stehen in denkbar schärfstem Kontrast zu dem ganz vorwiegend formenreichen gotthardər Kristalle. Aber auch Exemplare mit ähnlich reichlicher Formenführung wie letztere können in Einzelheiten charakteristische Abweichungen zeigen.

Einen typischen Fall stellen die Apatite von der Il Muotta des Val Giuf dar. Dieselben konnten an Hand einer von Prof. Koenigsberger gesammelten, jetzt im Besitze der Zürcher Sammlung befindlichen Suite studiert werden. Die Kristalle sind meistens nicht groß aber sehr klar und zeigen tafeligen Habitus mit starker Entwicklung von *n* μ und *s* (Mittelkanten). An fast jedem Individuum klein aber ringsum ausgebildet zeigt sich die Form *i*, die nicht selten auch größer entwickelt ist und μ und *s* an Größe nicht nachsteht. Die typische Kombination lautet *c x y m n* μ *s i a*. Wenngleich *r* hie und da auftritt, ist es bemerkenswert, wie *x* meistens ohne eine Andeutung dieser Form an der Basis absetzt. Sowohl letztere Erscheinung wie das Auftreten von *i*, das sich ja am Gotthard als durchaus seltene Form erwies, bilden auffallende Kontraste mit den beschriebenen Vorkommnissen.

In anderer Hinsicht wiederum, kontrastieren die außerordentlich flächenreichen Kristalle von Gletsch am Rhonegletscher, die von K. Busz beschrieben wurden (lit. 4). An diesen zählen sowohl *i* wie *o* zu den typischen Formen, *v* dagegen nicht. Die Neigung zur Entwicklung der Zone $[1\bar{2}10]$ ist noch ausgeprägter als am St. Gotthard dagegen tritt $[0001]$ insofern zurück, als »niemals auch nur eine Andeutung eines Prismas dritter Stellung gefunden wurde.«

Sowohl durch die Formenführung wie durch den Habitus von den gotthardər Apatiten sehr stark abweichend sind die von G. v. Rath beschriebenen Kristalle vom Cavordja Tobel bei Sedrun[1]) die auch schon bei der Habitusbesprechung Erwähnung fanden. Bei einer Kombination *c r m s v a*, eigentümlich also durch das Fehlen sowohl von *x* wie von Bipyramiden III Stellung, ist eine fast reine bipyramidale Entwicklung erreicht, wie sie den gotthardər Kristallen weitgehend zu fehlen scheint. Dagegen ist diese Art des Habitus noch auf verschiedenen schweizer Lagerstätten anzutreffen so z. B. an schön rosarot gefärbten Kristallen vom Medelsertal, die mit einer Kombination *c r x m s v a* auftreten. Eine Stufe mit der Fundortsangabe »Festung Bätzberg« zeigt ebenfalls bipyramidalen Habitus, nur ist *x* hier neben μ und *s* die Hauptbipyramide. Ein solcher Kristall ist in Fig. 9 wiedergegeben.

---

1) Vgl. auch D. F. Wiser lit. 13.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

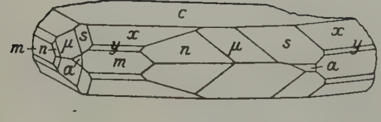


Fig. 11.

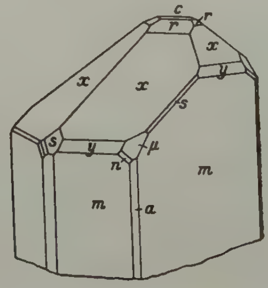


Fig. 12.

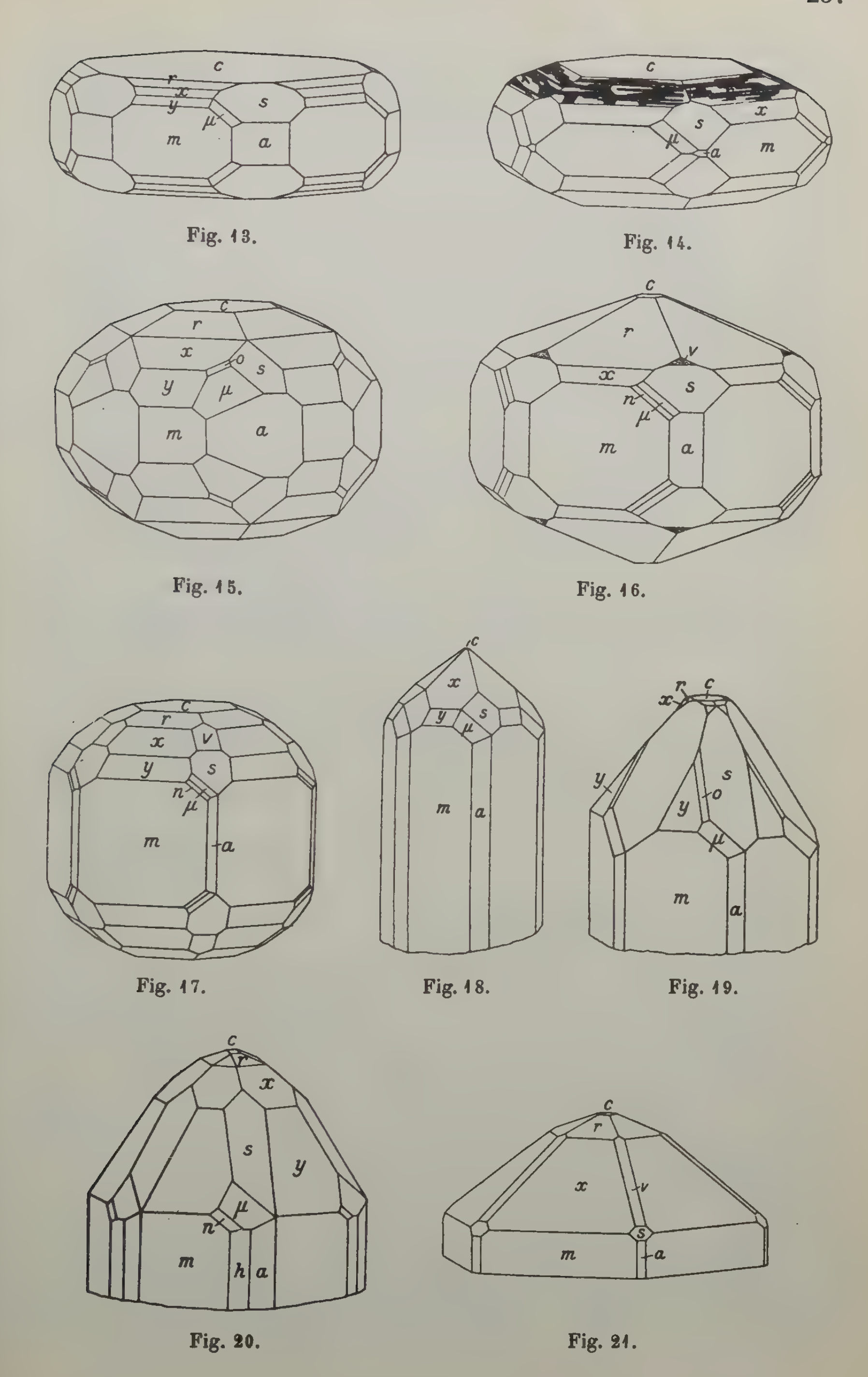


Fig. 13. Fig. 14.

Fig. 15. Fig. 16.

Fig. 17. Fig. 18. Fig. 19.

Fig. 20. Fig. 21.

Solche Beispiele, die sich noch bedeutend vermehren ließen, lassen das charakteristische am Apatit vom St. Gotthard deutlich hervortreten und deuten gleichzeitig auf die Mannigfaltigkeit hin, die der Apatit im Rahmen seines Auftretens als Mineral der alpinen Zerrklüfte aufzuweisen vermag.

Literaturverzeichnis.

1. H. Baumhauer, Über die Winkelverhältnisse des Apatit von verschiedenen Fundorten. Zeitschr. f. Krist. **18**, 31 (1890).
2. H. Baumhauer, Beitrag zur vergleichenden Kristallographie. Schw. Min.-Petr Mitt. **5**, 2, 348 (1925).
3. Ch. Bernoulli, Geognostische Übersicht der Schweiz. Basel 1811.
4. K. Busz, Apatit und Milarit von Gletsch am Rhonegletscher in der Schweiz. Zentralbl. f. Min. 1906, S. 753.
5. L. Débuissons, La Vallée de Binn. Lausanne 1909.
6. V. Dürrfeld, Ätzversuche an Apatitkristallen von der Göschener Alp. Zeitschr. f. Krist. **50**, 590 (1912).
7. E. v. Fedorow, Beiträge zur zonalen Kristallographie VI. Zeitschr. f. Krist. **35**, 75 (1902).
8. V. Goldschmidt, Atlas der Kristallformen I. Band, Heidelberg 1913.
9. P. Groth, Die Mineraliensammlung der Universität Straßburg, Straßburg 1878.
10. C. Hintze, Handbuch der Mineralogie. I. Band 22. Lief. von K. Mieleitner. Leipzig 1924.
11. A. Kenngott, Die Minerale der Schweiz. Leipzig 1866.
12. C. Klein, Mineralogische Mitteilungen I. N. Jahrb. f. Min. 1871, S. 479.
13. J. Koenigsberger, Über alpine Minerallagerstätten I. Teil. Abh. Bay. Akad. Math.-phys. Kl. 10.—12. Abh. 1917—1919.
14. J. Koenigsberger, Über alpine Minerallagerstätten II. Teil. Abh. Bay. Akad. Math.-phys. Kl.
15. J. Koenigsberger, Über alpine Minerallagerstätten III. Teil. Abh. Bay. Akad. Math.-phys. Kl.
16. J. Koenigsberger, Die Minerallagerstätten im Biotitprotogin des Aarmassivs. N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. **14**, 43 (1901).
17. J. Koenigsberger, Über alpine Minerallagerstätten, Mineralklüfte und Differentiation ihrer Paragenese. Schw. Min.-Petr. Mitt. **5**, 1 (1925).
18. J. Koenigsberger, Die Differentiation in Minerallagerstätten am Beispiel der Zentralalpinen Vorkommen dargelegt. Zentralbl. f. Min. Abt. A. 1925, 5, S. 150.
19. N. v. Kokscharow, Zur Mineralogie Rußlands. **2**, St. Petersburg 1855.
20. L. Lavizzari, Escursioni nel Cantone Ticino. Lugano 1863.
21. J. Lorenz, Über Vizinalbildungen, Ätz- und Lösungserscheinungen am Apatit Ber. Math. Phys. Kl. Sächs. Akad. Leipzig. **73**, 1921.
22. P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie. II. Aufl. I. Band. Berlin 1924; II. Band im Druck.
23. P. Niggli, Petrographische Provinzen der Schweiz. Heimfestschrift Zürich 1919.
24. P. Niggli, Der Chemismus der zentralen Aaregranite. Schw. Min.-Petr. Mitt. **4**, 1924.
25. P. Niggli, Baugesetze kristalliner Materie. Zeitschr. f. Krist. **63**, 49 (1926).
26. R. L. Parker, Über einige schweizerische Zeolithparagenesen. Schw. Min.-Petr. Mitt. **2**, 290.

27. R. L. Parker, Alpine Minerallagerstätten. Schw. Min.-Petr. Mitt. **3**, 298.
28. G. v. Rath, Geognostisch-mineralogische Beobachtungen im Quellgebiet des Rheins. Berlin 1862.
29. A. Schmidt, Apatit von Tavetsch und Floitental. Zeitschr. f. Krist. **7**, 551 (1883).
30. Schrauf, Neue Flächen des Apatits. Sitzber. d. Math.-Naturw. Kl. Wiener Akad. 1870, 756.
31. R. A. Sonder, Untersuchungen über den Differentiationsverlauf der spätpaläozoischen Granitintrusionen im zentralen und westlichen Gotthardmassiv. Schw. Min.-Petr. Mitt. **1**, 95.
32. K. Walter, Über Apatit von Epprechtstein in Bayern und von Luxullian in Cornwall. N. Jahrb. f. Min. Beil. Bd. **23**, 581 (1907).
33. L. Weber, Das viergliedrige Zonensymbol des hexagonalen Systems. Zeitschr. f. Krist. **57**, 200 (1922).
34. L. Weber, Die Bedeutung der Kristallpolyeder in der Lehre der regelmäßigen Punktsysteme. Schw. Min.-Petr. Mitt. **5**, I, 1925.
35. L. Weber, Mineralien der Lukmanierschlucht (Bündner Oberland). Schw. Min.-Petr. Mitt. **2**, 69.
36. E. Weinschenk, Die Minerallagerstätten des Groß-Venedigerstockes in den Hohen Tauern. Zeitschr. f. Krist. **26**, 337 (1896).
37. D. F. Wiser, Leonhards Jahrbuch 1839, S. 405.
38. D. F. Wiser, Leonhards Jahrbuch 1845, S. 303.
39. D. F. Wiser, Leonhards Jahrbuch 1846, S. 508.
40. D. F. Wiser, Leonhards Jahrbuch 1847, S. 548.
41. D. F. Wiser, Leonhards Jahrbuch 1848, S. 520.
42. D. F. Wiser, Leonhards Jahrbuch 1856, S. 12.
43. D. F. Wiser, Leonhards Jahrbuch 1861, S. 73.
44. D. F. Wiser, Leonhards Jahrbuch 1864, S. 218.
45. D. F. Wiser, Leonhards Jahrbuch 1870, S. 987.
46. J. E. Wolff, und Ch. Palache, Über Apatit von Minot Maine. Zeitschr. f. Krist. **36**, 438 (1902).
47. K. Zimanyi, Über den grünen Apatit von Malmberget in Schweden. Zeitschr. f. Krist. **39**, 505 (1904).

Mineralogisch-Petrographische Sammlung
der Eidg. Tech. Hochschule, Zürich.

Eingegangen den 12. Juli 1926.

XV. Prof. Ing. Carlo Maria Viola †.

Am 1. Jan. 1925 erfolgte der offizielle Rücktritt des Prof. und Ing. Carlo Viola, vom Lehrstuhl der Mineralogie an der K. Universität von Parma. An dieser Universität hatte Viola fast 20 Jahre (vom 1. Dez. 1905 an) mit viel Eifer und Tüchtigkeit unterrichtet. Der hervorragende Gelehrte, der nicht nur dem parmensischen Athenaeum, sondern der italienischen Wissenschaft überhaupt zur Ehre gereicht, verschied sanft in Bologna am 4. August vorigen Jahres in seinem siebzigsten Lebensjahre.

Vom Rücktritt bis zum Tode nur wenige Monate! In der Tat, Viola zog sich erst dann mit schwerem Herzen von seiner geliebten Tätigkeit zurück, als die Altersbeschwerden, die selbst die kräftigsten Naturen nicht verschonen, ihn zwangen, den Lehrstuhl, die Wissenschaft und die geistige Arbeit überhaupt aufzugeben.

Und da der Entschlafene während vieler Jahre Mitarbeiter der Zeitschrift für Kristallographie war, sei es mir vergönnt, als einer der Wenigen, die das Glück hatten, die geistigen Fähigkeiten und die ungewöhnlichen Kenntnisse des Verstorbenen zu kennen und zu schätzen, in Kürze, aber mit warmem Herzen und als treuer Freund, sein Lebensbild als Gelehrter und als Mensch zu entwerfen.

Ipsa sua melior fama . . .

Carlo Maria Viola wurde am 2. November 1855 in Zara geboren. Sein Vater, ein Fiume, war Seekapitän und die Mutter eine Venezianerin. Er besuchte die Elementar- und Mittelschulen in Dalmazien, Istrien und Graz. Die ersten Universitätsjahre absolvierte er in Wien. Dann kam er nach Italien, und zwar hauptsächlich nach Rom, wo er als Schüler von Cremona, in die rühmlichst bekannte Ingenieurschule eintrat, aus der er als diplomierter Civilingenieur am 18. Dez. 1880 hervorging, um sofort wieder für ein Jahr als Assistent der technischen Physik einzutreten.

Dann konkurrierte er als Geologie-Ingenieur-Zögling (allievo ingegnere) beim Kgl. italienischen Berg-Corps, erhielt die Stelle, und wurde gleich darauf vom Staate an die K. Berg-Akademie nach Berlin geschickt, wo er von 1881—1883 verblieb. Von 1883—1885 arbeitete er am geologischen Institut daselbst und war während dieser Zeit auch als Geologe in Thüringen, im Harz und in Aachen praktisch tätig.

Mit dieser ausgezeichneten theoretischen und praktischen Ausrüstung sowohl in Geologie und Mineralogie, als auch im Bergbau, konnte er vorerst zum Geologie-Ingenieur, und später zum Berg-Ingenieur des italienisch-königl. Berg-Corps, dessen Sitz in Rom ist, befördert werden.

Nach Italien zurückgekehrt, studierte er die Anlage von Höhen-Stauwerken für die Bewässerung der Emilia und der Marche (1886—1888) und arbeitete längere Zeit (1888—94) an der geologischen Karte verschiedener südlicher Provinzen Italiens. Er wurde auch mit der Revision der geologischen Karte der Provinz Rom beauftragt (1894—95).

Viele Zonen der genannten Provinzen wurden von ihm mit Großzügigkeit und bewunderungswürdigem Fleiß aufgenommen und mehrere Blätter der noch unvollendeten geologischen Karte Italiens im Maßstab 1:25000 tragen seine Unterschrift und sind meisterhaft und mit der ihm eigenen Beobachtungstreue entworfen.

In den sommerlichen Ruhepausen beschäftigte er sich mit dem Bau der Sternwarte (jetzt Staatseigentum), die sein Freund, der bekannte Astronom, Vincenzo Cerulli, auf Collurania, nicht weit von Teramo, errichten ließ. Aber nicht genug, er fand auch Zeit und Gelegenheit, die Berechnung der elastischen Bogen zu vervollkommnen und das Prinzip der geringsten Arbeit der Verschiebungen elastischer Systeme einer scharfen, sachlichen Kritik zu unterwerfen, (genannt Prinzip von Menabrea). Durch diese Arbeit bewies Viola die Unrichtigkeit des Prinzips, das dann infolgedessen auch in der angewandten Mechanik an Bedeutung verlor.

Immer als Bergbau-Ingenieur tätig, unternahm er, während weiterer zehn Jahren andere schwierige Arbeiten technischer Art, besonders in Sardinien. Er war auch, im Jahre 1900, vorübergehend Ober-Ingenieur des Bergbaudistriktes von Iglesias (Sardinien) und Direktor der dortigen Bergschule.

Ungeachtet seiner oft recht anstrengenden Berufsarbeit vermochte er, ohne darüber seine Familie zu vernachlässigen, mit einem unbezähmbaren Wissensdrang begabt, der wissenschaftlichen Forschung die Stunden und Tage zu weihen, die andere weniger ausdauernde Kopfarbeiter der Ruhe und der Zerstreuung zu widmen pflegen. Diese Tatsache charakterisiert am besten seine zähe, unermüdliche Schaffenskraft.

So war er auch hoch erfreut, im mineralogischen Institut der Universität München während mehrerer Sommerferien weitgehendste Gastfreundschaft zu genießen, infolge der in Zürich am Geologen-Kongreß gemachten Bekanntschaft des berühmten Prof. Groth, der ihm in seinem vorzüglich geleiteten Institut die reiche Bibliothek und die modernsten Instrumente zur Verfügung stellte.

Mit welchem Feuereifer er in jenen Jahren an seinen wissenschaftlichen Arbeiten in obengenanntem Institut tätig war, erinnert sich vielleicht noch dieser oder jener deutsche Gelehrte.

Auch in Heidelberg zählte er zwei namhafte Gelehrte unter seine Freunde, den Geologen Prof. Wilhelm Salomon und den Kristallographen Prof. Victor Goldschmidt, dessen Institut er verschiedene Male besuchte und mit Interesse die Konstruktion dessen zweikreisigen Goniometers verfolgte.

Und doch handelte es sich nur um Ferienarbeit neben seiner Aufgabe für den italienischen Staat! Auch am eidgen. Institut für Prüfung von Baumaterialien (unter Direktor Tetmayer) in Zürich machte er Versuche über die Porosität verschiedener italienischer Gesteine, indem er einen Ferienaufenthalt in der Vaterstadt seiner Gattin, wo er so gerne verweilte, dazu benützte. Der blaue See und die grünen Hügel seiner Ufer boten ihm die einzige Erholung, die er für sich beanspruchte. So kann man von ihm wohl sagen, daß die Arbeit und die Forschung nach Wahrheit sein eigentliches Lebenselement war.

Trotz alledem erreichte er nach bitteren Enttäuschungen erst im vorgeschrittenen Mannesalter, im Jahre 1905 sein im stillen längst ersehntes Ziel, von einem Universitäts-Lehrstuhl aus unterrichten zu können, wo er, ein eigenes Institut besitzend, frei und ungehindert seinen Forschungen obliegen konnte.

Von da an unterrichtete er mehrere Generationen von Studenten und zwar nicht nur in den Grundlagen der Kristallographie und Mineralogie, sondern auch in Geologie, Physik, Geometrie der Lage und beschreibende Geometrie, uud schließlich noch in den letzten Jahren in der höheren Mathematik für Chemiker.

Aus diesen verschiedenen Lehraufträgen geht ganz besonders die Vielseitigkeit seiner Bildung hervor. Sie gaben ihm Gelegenheit, seine größten Gaben, Klarheit und Originalität seiner Begriffe, nicht nur als Naturforscher, sondern auch als Physiker und Mathematiker, herangebildet in der Schule großer italienischer und fremder Meister, ins hellste Licht zu setzen.

Als Gelehrter war er hervorragend auf verschiedenen Gebieten; er hinterläßt eine ganz ungewöhnliche Anzahl von Publikationen, die seinen unermüdlichen Eifer bestätigen, seine gewissenhafte Forschung und die Originalität seiner Gesichtspunkte dartun.

Es sind fast 200 Arbeiten, die meisten über Kristalle und Mineralien, viele über Geologie und Petrographie, andere über Physik, angewandte Mechanik und Architektur. Die Arbeiten Violas über Morphologie der Kristalle und über Kristalloptik sind wohl die hervorragendsten und

räumen ihm unzweifelhaft einen der ersten Plätze unter den Kristallographen Europas ein.

Dies beweist übrigens die große Zahl bemerkenswerter Arbeiten, die der Verstorbene in eben dieser Zeitschrift veröffentlicht hat[1]).

Sein wissenschaftliches Werk wird nicht untergehen mit dem Tode des Mannes, sondern wird als Baustein bleiben an dem großen Gebäude, das je und je die auserlesensten Geister seit undenklichen Zeiten der Wahrheit errichten!

Die auserlesensten wissenschaftlichen Gesellschaften und Akademien wollten ihn unter ihre Mitglieder zählen. Er war korrespondierendes Mitglied der kaiserlichen Gesellschaft für Mineralogie in Petersburg; korrespondierendes Mitglied der »Società degli Zelanti« in Acireale (Sizilien), nationales Mitglied der »Accademia dei Lincei«, nationales Mitglied der »Società italiana delle Scienze«, (genannt der 40), deren goldene Medaille er schon im Jahre 1906 als Aufmunterungspreis erhalten hatte; endlich Ehrenmitglied der britischen mineralogischen Gesellschaft in London.

Als Mensch war er vor allem äußerst bescheiden, von einer geradezu seltenen Rechtschaffenheit und Zuverlässigkeit.

Er faßte das Leben einfach und fast austère auf, und hatte dieser Auffassung gemäß einfache Gewohnheiten und keine Ansprüche für sich selbst. Er war ein Feind von äußeren Formen, die oft Unaufrichtigkeit des Denkens und Fühlens verbergen.

Er suchte den Ruhm nicht, aber er konnte es nicht verhindern, daß ihm der Ruhm entgegenkam, und ihn aus dem Schatten hervorzog; denn die kleine Fackel, die er in unermüdlicher Geistesarbeit entzündet hatte, brannte immer heller und wurde mit der Zeit immer leuchtender, so daß sie ein immer weiteres Feld überstrahlte!

Mild, aber nicht schwach, war er großmütig bis zum schmerzlichen Verzichten und bis zur schweigenden Aufopferung seiner selbst zugunsten von andern, die vielleicht das gebrachte Opfer weder genug würdigten noch mit Dankbarkeit dessen gedachten.

Der Familie gehörte seine ganze Liebe als Gatte und Vater.

Seine liebevolle, würdige Gattin, Clara Schneider aus Zürich stand ihm treu zur Seite in der Erziehung der drei Kinder, die er, namentlich durch sein Beispiel, zu tüchtigen Menschen machte.

---

1) Siehe: Zeitschr. f. Kristall. u. Miner. **23,** 227, 333, 466; **24,** 475; **26,** 113; **27,** 1, 399; **28,** 165, 225, 452, 553, 573; **29,** 1, 234; **30,** 23, 36, 232, 417; **31,** 40, 97, 484; **32,** 66, 78, 113, 305, 545, 551, 557; **33,** 30, 36; **34,** 171, 281, 353; **35,** 220, 229; **36,** 153, 234, 245, 558; **37,** 120, 358; **38,** 67; **40,** 280, 495; **41,** 470 602; **42,** 384; **43,** 202, 210, 588; **46,** 154, 326, 345; **58,** 583.

Sie war ihm auch eine treue Mitarbeiterin im Übersetzen seiner Publikationen.

Der Schule widmete er einen großen Teil seiner Energie, auch in diesen letzten Jahren, bis die Kräfte ihn verließen. Er hinterläßt ein wohl ausgestattetes, und wohl geordnetes Institut, viel Lehrmaterial, und ein reiches Museum, mit vielen von ihm selbst gesammelten Mineralien, zwei Lehrbücher: »die Grundzüge der Kristallographie« in Leipzig erschienen 1904, und ein »Trattato di cristallografia« bei Hoepli in Mailand im Jahre 1920 erschienen.

Nun deckt das Grab die Überreste des berühmten Mannes in einem stillen Winkel der Certosa von Bologna, in dem einfachen, bescheidenen evangelischen Friedhof. Über dem Grab ein Lorbeerkranz, beschattet von einer prachtvollen Ceder. Ein Stein aus Baveno-Granit, den er am meisten liebte, schließt die Gruft und trägt den Namen und die zwei Daten: 2. Nov. 1855 — 4. Aug. 1925.

Alle, die die Anziehungskraft des Wissens kennen, die Pflichterfüllung und Arbeit verehren und in jeder Art intellektuellen Genießens Erhebung suchen, werden sich vor diesem Manne in Ehrfurcht neigen.

Dr. Mario Ferrari.

Eingegangen den 19. Juli 1926.

XVI. Über die äußere scheinbare Unsymmetrie der Alkalihalogenide[1]).

Von

A. Hettich in München.

(Mit 11 Figuren.)

Inhalt.

I. Einleitung.

1. Problemstellung.

Als 1913 W. H. und W. L. Bragg durch Deutung von Röntgeninterferenzen das heute klassisch gewordene sehr einfache kubisch-holoedrische Steinsalzgitter aufstellten, ergab sich dadurch ein sehr beachtenswerter Widerspruch gegen die unmittelbaren kristallographischen Beobachtungen. Denn mindestens ebenso überzeugend schien geometrisch aus Ätzfiguren und Wachstumsformen die plagiedrische Hemiedrie der hierher gehörigen Salze zu folgen.

Von den bisherigen Versuchen, diesen Widerspruch aufzulösen, muß vor allem derjenige von A. Johnsen[2]) und H. Thirring[3]) genannt werden, die die Ursache der Hemiedrie in die einzelnen Gitterpunkte, in die Ionen des Salzes hineinverlegen. Dabei galt als Voraussetzung, daß bei den bisherigen Röntgenmessungen, bei welchen ja die Atome und Ionen als undifferenzierte »Punkte« wirken, eine »Hemiedrie« der Ionen nicht zum Ausdruck gelangt. So schloß Johnsen für das Kaliumion auf pentagonikositetraedrische Symmetrie, weil Kaliumchlorid pentagonikositetraedrisch

1) Dissertation des Verfassers, München 1926. Vgl. auch den Auszug aus dieser Arbeit: K. F. Herzfeld und A. Hettich, Zeitschr. f. Phys. 38, 1 (1926).

2) A. Johnsen, Fortschritte der Mineralogie usw. 5, 16—130, 117ff. (1916).

3) H. Thirring, Phys. Zeitschr. 21, 281 (1920). Diese Arbeit bringt eine nähere Präzisierung der Symmetrieverhältnisse.

ist und das Chlorion darin wegen der Holoedrie des Natriumchlorids von ihm als holoedrisch angenommen wurde[1]).

Es seien hier die Begriffe der kubisch-holoedrischen und pentagonikositetraedrischen Symmetrie kurz näher gekennzeichnet, um zu zeigen, zu welchen besonderen Schlußfolgerungen der Symmetriewiderspruch bei den Alkalihalogeniden mit Notwendigkeit führt. Die Holoedrie des kubischen Systems hat hexakisoktaedrische Symmetrie. Die Symmetrie der pentagonikositetraedrischen Klasse wird von dieser abgeleitet durch Wegnahme der Spiegelsymmetrie, was sich an (und nur an) der allgemeinen Form (hkl) offenbart, von der hier nur 24 gleichwertige Flächen auftreten, z. B. (123), $(1\bar{3}2)$, $(1\bar{2}\bar{3})$ usw.

Die zum Hexakisoktaeder fehlenden anderen 24 Flächen ((132), $(1\bar{2}3)$ usw.), welche bei jenem spiegelbildlich, d. h. nur geometrisch verschieden sind, müssen hier notwendig für sich eine Gruppe mit anderen physikalischen Eigenschaften bilden (plagiedrische Hemiedrie).

Man kann das auch noch anders ausdrücken: Nachdem nämlich von vornherein ebensogut ein derartiger Kristall denkbar ist, der »rechte«[2]) (hkl), wie einer, der »linke«[2]) (hlk) Flächen mit einem gegebenen physikalischen Merkmal auszeichnet, so ist zu erwarten, daß die betreffende Substanz sowohl in solchen »Rechts«- wie in »Linkskristallen« vorkommt: Man kann allgemein sagen, daß eine plagiedrisch kristallisierende Substanz grundsätzlich befähigt ist Enantiomorphe zu bilden.

Falls nun eine plagiedrische Substanz, wie ein Alkalihalogenid, in Lösung vollkommen in die Ionen dissoziiert, so ist bei Verdampfung des Lösungsmittels zu erwarten, daß diese Befähigung zur Enantiomorphie sich betätigt, d. h. daß von den aus der Lösung entstehenden Kristallen durchschnittlich die Hälfte Rechtsstruktur, die andere Hälfte Linksstruktur besitzt. Dies gilt sowohl dann, wenn alle Ionen für sich selbst symmetrisch sind, als auch wenn das einzelne Ion »plagiedrisch« gebaut ist, was aber aus physikalischen Gründen kaum anders gedacht werden kann, als so, daß die Kationen ein Gemisch aus 50% »Linksern« und 50% »Rechtsern« darstellen und ebenso die Anionen. Die Voraussetzung unsymmetrischer Ionen läßt somit sogar mehrere Formen des Salzes als möglich erscheinen wie: Rechtsanion + Linkskation, Linksanion + Rechtskation usw.

Welche Formen von Alkalihalogeniden lehrt nun die Erfahrung kennen?

---

1) Vgl. dagegen Fußnote 1, nächste Seite.

2) Die Benennung der Flächen als »linke« und »rechte« ist natürlich Nomenklatursache.

2. Historische Übersicht, Besonderheiten des Problems.

Die erste Angabe über die Plagiedrie eines Alkalihalogenides findet sich in dem Grundriß der Mineralogie von Mohs aus dem Jahre 1824, merkwürdigerweise gerade beim Steinsalz, bei dem die Erzeugung plagiedrischer Erscheinungen in dieser Klasse am schwersten ist und welches deshalb heute ziemlich allgemein als holoedrisch gilt, trotz der deutlich für Plagiedrie sprechenden Ätzbefunde von Rosický[1]) (1913). Mohs sah bei der Auflösung von Steinsalz an jedem Würfeleck immer je drei Flächen des unsymmetrischen Vierundzwanzigers. Über eventuelle besondere Verhältnisse der Enantiomorphie ist bei Mohs nichts verzeichnet.

Mehr Beachtung fanden die 1882 von Tschermak[2]) beschriebenen durch Kombination mit (hkl) asymmetrisch gestreiften Salmiakkristalle, die zum Teil durch mühevolle Züchtung erhalten, zum Teil in der Natur am Vesuv gefunden waren. Von da an datiert die Kenntnis der pentagonikositetraedrischen Klasse. Tschermak erkannte sofort eine Besonderheit derselben, die damals etwas völlig Neues war: Der Salmiak ist, obwohl zur Enantiomorphie befähigt, jeden optischen Drehungsvermögens bar. Außerdem fiel Tschermak auf, daß unter den allerdings nicht zahlreichen Exemplaren nur eine der beiden enantiomorphen Formen vertreten war.

1886 entdeckte Brauns[3]) an Sylvinwürfeln, die in der feuchten Luft des Marburger mineralogischen Instituts Ätzgrübchen bekommen hatten, »die durch ihre asymmetrische (verdrehte) Lage seine Aufmerksamkeit auf sich zogen«, die Plagiedrie des Kaliumchlorids. Systematische Ätzversuche bestätigten die Entdeckung. Auch er begegnete der merkwürdigen Tatsache des alleinigen Auftretens eines einzigen Enantiomorphen.

1904 wurde endlich auch für KBr, $RbCl$, $RbBr$, $CsBr$ von Sprockhoff[4]) die gleiche enantiomorphe Hemiedrie und das gleiche Fehlen

---

1) V. Rosický, Sborník klubu přirodovědeckého v Praze I, 1 und Beitr. z. Kr. u. Min. **1**, 241. Über Steinsalz siehe ferner: F. Mohs, Leichtfaßl. Anfangsgründe der Naturgeschichte des Mineralreiches (1839). Leydolt, Wien. Ber. (IIa) **15**, 59 (1855). F. Exner, Pogg. Ann. **153**, 53 (1874) und Wien. Ber. (IIa) **69**, 6 (1874). L. Sohnke, Pogg. Ann. **157**, 329 (1876). Ben-Saude, Mischkristalle $KCl—NaCl$, Bull. Soc. min. **6**, 260 (1883).

2) G. Tschermak, Min. u. petr. Mitteil. **4**, 531. Über Salmiak siehe ferner: P. Groth, Chem. Kristallogr. I, 182 (1906), ferner V. Goldschmidt u. R. Schröder, Zeitschr. f. Krist. **45**, 221 (1908).

3) R. Brauns, Jahrbuch f. Min. 1886 [I], 224 und 1889 [I], 113. Über Sylvin weiter: G. Linck, Tscherm. min. u. petr. Mitt. **12**, 82 (1891) u. spätere Fußnoten.

4) M. Sprockhoff, N. Jahrb. f. Min., Beil.-B. **18**, 117 (1904), siehe ferner über KBr (mineralogische Schraubenzwillinge angeblich beider enantiomorpher Formen) Rosický, Zeitschr. f. Krist. **45**, 393.

des »anderen« Enantiomorphen festgestellt, während die Jodide und Caesiumchlorid holoedrisch zu sein schienen.

Dieses höchst merkwürdige Verhalten der Alkalihalogenide bezüglich der Ausbildung der Enantiomorphie läßt Beziehungen vermuten zu der ebenfalls sehr verwunderlichen, aber zweifellos festgestellten Tatsache, daß gewisse anorganische Stoffe, von denen beide Enantiomorphe bekannt sind, unter Umständen ein teilweises Bevorzugen des einen oder anderen Spiegelbildes an den Tag legen. So ist die Keim- und Wachstumsgeschwindigkeit der Rechts- und Linksformen von Natriumperjodat[1]) bei Zusatz von Natriumnitrat, von $K_4SiW_{12}O_{40} + 18H_2O$[2]) und von Natriumchlorat[3]) eine ungleiche.

Zu diesen anorganischen Erscheinungen existiert außerdem eine zu Spekulationen verlockende Parallele in der Natur, nämlich die Fähigkeit lebender Wesen einseitig zwischen den Antipoden optisch-aktiver organischer Stoffe zu wählen.

Nimmt man nun mit Johnsen und Thirring, entsprechend den oben genannten Befunden an den Alkalihalogeniden, einen einseitig-plagiedrischen Bau verschiedener Ionen und Atome an, so könnte man vermuten, den Schlüssel zum Verständnis aller der genannten Tatsachen gefunden zu haben.

Ist nun die Theorie von Johnsen und Thirring mit physikalischen Vorstellungen gut vereinbar?

Die Verletzung des Prinzips, wonach unsymmetrische Ionen und Atome Paramagnetismus zeigen (Kaliumion ist z. B. diamagnetisch), ist keine unbedingte Kollision, insofern als bei einem einzelnen Ion, dessen Symmetrie und Unsymmetrie ja nicht den Beschränkungen der Gittergeometrie unterworfen ist, auch eine Vereinigung von »Plagiedrie« mit zentrischer und ähnlichen Symmetrien denkbar[4]) ist, wenn man die Elektronenbahnen als homogene Ringe mit Umlaufsinn auffaßt; man erinnere sich nur an das jetzt aus anderen Gründen verlassene Landésche Kohlenstoffatommodell (vier die Ecken eines Tetraeders umkreisende Ringe), welches in den zu den Messungen der magnetischen Permeabilität angewandten Feldern keine Richtwirkung erleiden würde. — Dagegen würde die einseitige Unsymmetrie der Atome bezüglich ihrer Entstehung noch

1) A. S. Eakle, $NaJO_4$, Zeitschr. f. Krist. **26**, 562 (1896).

2) G. Wyrouboff, $K_4SiW_{12}O_{40} + 18H_2O$, Auszg. Zeitschr. f. Krist. **29**, 662 ff., (1898); H. Copaux, Bull. soc. min. **33**, 162 (1910), C. r. 1910, S. 475.

3) H. Marbach, $NaClO_3$, Pogg. Ann. **91**, 487 (1854); Gernez, C. r. **66**, 853 (1868); H. Landolt, Ber. d. chem. G. **29**, 2404 (1896); D. A. Kreider, Amer. Journ. Science **8**, 137 ff., (1899).

4) Bei pentagonikositetraedrischer Symmetrie des Ions sogar notwendig.

weniger zu begreifen sein, als etwa die Unsymmetrie der Lebewesen. Die Folgerungen von Johnsen und Thirring können deshalb vorläufig nur als Hypothese Verwendung finden und werden zwingend erst in dem Moment, wenn man einsieht, daß alle Möglichkeiten anderer Lösung des Alkalihalogenidproblems erschöpft sind.

Eine derartige Möglichkeit legt die Kipping und Pope[1]) 1898 geglückte Beeinflussung des Mengenverhältnisses der links- und rechtsdrehenden Form von Natriumchlorat durch Zusatz optisch-aktiver organischer Körper (Glucose, Mannit) nahe. Sie erzielten ferner, was ja vorher nicht gelungen war, aus reiner Lösung durchschnittlich 50% Links- und 50% Rechtskristalle. Dies veranlaßte 1906 Mügge[2]), der aus Lösung sehr schöne einseitig enantiomorphe Wachstumsgebilde von Kaliumchlorid erhalten hatte, zu der Vermutung, daß auch hier optisch-aktive Stoffe, z. B. organische Keime (Staubteile) aus der Luft die Kristallisation nach dem einen Spiegelbildsinn gelenkt haben könnten. Allein als auf seine Anregung hin 1913 Kreutz[3]) zur Prüfung dieser Vorstellung mineralisch, also luft- und staubfrei kristallisiertes Kaliumchlorid durch Ätzung untersuchte, so erwies sich auch dieses als das eine, schon von Brauns gefundene Enantiomorphe. Nun zeigt die röntgenographische Analyse, daß die Punktgitter sämtlicher Alkalihalogenide holoedrisch sind[4]). Somit muß man heute den Gedanken, daß ein Keim eine unsymmetrische Struktur auswählt, verlassen. Es wäre höchstens noch denkbar, daß der Keim ein holoedrisches Gitter, z. B. der »Linksanionen« und »Linkskationen« zur Bildung anregt. Aber die Erfahrung zeigt, daß auch die übrigbleibende Mutterlauge bei gänzlichem Verdampfen des Lösungsmittels nicht etwa das Salz der dann übrigbleibenden »Rechtsanionen« und »Rechtskationen«, sondern nur immer das allein bekannte »Enantiomorphe« abscheidet. Ein Nachliefern der verbrauchten Ionengattungen durch Umwandlung der Elektronenschalen der in der Mutterlauge verbliebenen Ionen ist natürlich bei gewöhnlichen Temperaturen höchst unwahrscheinlich.

---

1) Fr. St. Kipping und W. J. Pope, Zeitschr. f. Kr. **30**, 472 (1899). Es sei erwähnt, daß auch A. Johnsen vergeblich versucht hat aus reiner Lösung $NaClO_3$ im Verhältnis 1 : 1 der Enantiomorphen abzuscheiden, sowie durch Zufügung von Weinsäure einen Einfluß zu erzielen; siehe N. Jahrb. f. Min., Beil.-B. **23**, 306 ff. (1907), Auszug Zeitschr. f. Krist. **47**, 658 ff.

2) O. Mügge, Centralbl. f. Min. 1906, S. 259, Auszug Zeitschr. f. Krist. **45**, 655.

3) St. Kreutz, Zeitschr. f. Krist. **51**, 209 (1913).

4) W. H. u. W. L. Bragg haben allerdings die Möglichkeit diskutiert, daß das wahre Gitter etwas von dem holoedrischen Schema abweiche. X-Rays and Crystal-Structure, London 1915, S. 158. Ferner ähnlich: R. Groß, Centralbl. f. Min. 1918, S. 1. Diese Vorschläge laufen jedoch auf die Anerkennung der Johnsenschen Ionenplagiedrie hinaus.

Der letzte Ausweg ist daher bei Annahme symmetrischer Ionen die Leugnung der Beweiskraft der asymmetrischen Symptome der äußeren Kristallbegrenzung der Alkalihalogenide und damit des sog. Neumannschen Prinzips, wozu Wyckoff[1]) neigt. Veranlaßt wird er dazu durch die besonderen Schwierigkeiten der Konstruktion eines Salmiakgitters, die sich selbst durch die Annahme der Ionenplagiedrie nicht lösen lassen. Ein objektiver Grund, der derartige, rein äußere Unsymmetrien erst denkmöglich erscheinen lassen würde, konnte allerdings bis jetzt nicht angegeben werden.

Die vorliegende Untersuchung stellt sich zur Aufgabe, experimentell der von Herrn Prof. K. F. Herzfeld geäußerten Vermutung nachzugehen, ob vielleicht die äußere Plagiedrie der Alkalihalogenide — zunächst ihrer Ätzfiguren — auf irgendwelche nicht in der Gitter- und Ionenstruktur begründete, also äußere Effekte zurückzuführen sei; in erster Linie auf die Wirkung von Spuren organischer optisch-aktiver Verunreinigungen.

II. Versuche über den Einfluß von Lösungsgenossen auf die Symmetrie der Ätzfiguren an Kaliumchlorid.

1. Vergleich von ungereinigtem und gereinigtem Kaliumchlorid bei der Ätzung.

Es wurde angestrebt, einen Ätzversuch zu verwirklichen, der sich von einem gewöhnlichen nur durch das Fehlen möglicher organischer Verunreinigungen unterscheidet. Da zu einem solchen »sauberen« Ätzversuch vor allem ein von organischen Stoffspuren freies Kristallpräparat eines Alkalihalogenides erforderlich ist, und die beste Aussicht zu seiner Erlangung in gründlichem Ausglühen, d. h. in der Darstellung einer Schmelzkristallisation liegt, so mußte also zunächst versucht werden, ob und mit welcher Sicherheit an Schmelzkristallen unsymmetrische Ätzfiguren zu erzeugen sind.

Darstellung reiner Kristalle. Zunächst wurden durch Schmelzen von Kaliumchlorid, das als geeignetste Substanz vorläufig ausschließlich zur Verwendung kam, und durch langsames Erkaltenlassen großkristallisierte Präparate dargestellt. Ein großer Kaliumchloridblock von z. B. 300 g läßt sich aus dem Porzellantiegel ohne weiteres herauskippen und mit Hilfe eines Hammers und Rasiermessers bequem in Stücke und schließlich Platten von z. B. $\frac{1}{2}$—1 cm Kante und 2 mm Dicke zerspalten, wie sie zu Ätzversuchen unter dem Mikroskop geeignet sind.

Bei Verwendung der besten käuflichen Präparate, die aber immer noch Spuren von Verunreinigungen enthalten, erhält man äußerlich ver-

1) Siehe R. W. G. Wyckoff, Sill. Journ. 4, 469 (1922); auch P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen 1923, S. 180.

schieden aussehende Schmelzkristalle. So zeigte ein Präparat *KCl* für Analyse von Merck bei guter, d. h. langsamer Kristallisation in der Mitte der Oberseite des sonst klaren und farblosen Kuchens einen kleinen gelben Kern, *KCl* »Marke Kahlbaum« einen intensiv grünen Kern, beidesmal war darin durch die Rhodanidreaktion Eisen nachweisbar; *KCl* für Analyse von Kahlbaum[1]) gab regelmäßig einen größeren rötlichbraunen Kern und auch die übrige Kristallmasse erschien schwach rötlich gefärbt. Unter dem Mikroskop findet man nun als Ursache der Färbung zahlreiche regellos eingewachsene sechseckige Täfelchen von der bekannten Farbe des Eisenoxyds; auch in den genannten klaren und farblosen Schmelzkuchen fehlten sie nicht ganz. Die Täfelchen zeigen keine Doppelbrechung und dürften deshalb den von Kreutz (loc. cit.) an Sylvin von Kalusz beschriebenen Hämatitschüppchen gleichkommen, welcher Umstand übrigens für die sekundäre Entstehung des erwähnten Vorkommens durch Schmelzung spricht. Der analytische Eisennachweis wurde durch Abfiltrieren der Staubspur aus einer größeren Menge wässeriger Lösung einer Schmelze, Befeuchten des Rückstandes mit konz. Salzsäure und Kaliumrhodanidlösung ausgeführt. Es sei erwähnt, daß das eingedampfte Filtrat beim Wiederverarbeiten ein der Merck-Kaliumchloridschmelze gleichendes Ergebnis lieferte.

Für die folgenden Versuche dienten als Materialien relativ eisenoxydarme Teile aus den äußeren Partien der Schmelzen. Das Ätzverfahren bestand in folgendem: Es wird eine möglichst schöne, glatte Spaltplatte in einem Kristallisierschälchen mit 5 ccm gesättigter Kaliumchloridlösung übergossen, dann werden ein paar Tropfen Wasser zugefügt. Die Kaliumchloridlösung wurde dabei zunächst ohne besondere Vorsicht durch Stehenlassen von käuflichem *KCl* mit Wasser in einem unbedeckten Becherglas hergestellt.

Beobachtung unsymmetrischer Ätzbilder. Man findet: Ist die Untersättigung gering (ein kleiner Tropfen Wasser), so beobachtet man unter dem Mikroskop zuerst ein Rechteckigwerden aller Unvollkommenheiten der Kristalloberfläche; die geschwungene Kurve eines Niveausprunges, beim Auseinanderreißen der Spaltstücke entstanden, verwandelt sich in eine Zickzacklinie mit lauter rechten Winkeln; eine verkratzte Stelle in lauter kleine rechteckige Grübchen, alle in paralleler Orientierung zu den Würfelachsen. Wartet man aber einige Zeit, so verschwimmen diese Figuren und es werden anfangs zarte, später oft sehr deutliche, meist in weiten Zügen hakenförmig gebogene Linien sichtbar. Es grenzen dort zwei etwas verschieden hoch liegende Würfelflächen gegeneinander an. Oft folgen ganze Systeme, ja ganze Kurvenscharen solcher Schichten-

1) Eine spätere Lieferung desselben Präparates erwies sich als reiner.

absätze aufeinander, so daß eine Terrasse entsteht. In schöner Ausbildung (Fig. 1) schließen sich manchmal genau rechtwinklige Haken zu Vierecken und an solchen ist deutlich und zweifelsfrei die einen Winkel von zirka 15° und mehr betragende Neigung[1]) dieser Stufensysteme, stets im Uhrzeigersinn gegen die Kristallachsen, zu erkennen.

Bei stärkeren Untersättigungen (zwei Tropfen und mehr), entstehen sofort an verschiedenen Stellen langsam wachsende Pyramiden in richtiger Orientierung, z. T. vielleicht (110). Sieht man ihre Spitzen genau an, so findet man auf jeder noch unversehrten Pyramide ein Eisenoxydplättchen sitzen, wie Steine auf Büsserschnee. Behält man eine solche wachsende Pyramide im Auge, so nimmt man plötzlich wahr, daß sie


Fig. 1.



sich abflacht; und gleichzeitig schwimmt das Körperchen davon, das offenbar durch die Abdeckung der betreffenden Kristallstelle gegen die Flüssigkeit zuerst die Entstehung der Pyramide veranlaßt und dann die Abflachung solange hintangehalten hat, bis es infolge der Unterwaschung herunterfiel. Bemerkt sei, daß solche auch ganz dünne (hellbraune) Teilchen, sobald sie in die Flüssigkeit gelangen, bei geeigneter Stellung außerordentlich lebhaft aufglänzen.

Die genannten Abflachungen sind sehr stumpfe Pyramiden, deren Kantenkreuz in auffallender Weise spiralförmig geschraubt ist (Fig. 2 und 3); es wendet sich nämlich das Zentrum der Abflachungsfigur stets nach links um beispielsweise 15°, die gebogenen Kanten aber bleiben hinter dieser Verdrehung zurück, so daß sie in fast richtiger Stellung die

1) Der Winkel von 15° wurde auch von Brauns als der häufigste gefunden.

steile primäre Pyramide erreichen. Der Eindruck ist daher der eines Propellerflügelrades mit vier Flügeln und die ganze Erscheinung läßt sich auch auffassen als eine kontinuierliche Folge von Abstumpfungen durch immer neue, immer stärker gedrehte und flachere (hkl)-Pyramiden.

Bei fortschreitender Ätzung sieht man so aus den primären Pyramiden schließlich geschraubte flache »Pyramiden« werden, die meist als Ganzes nach links gedreht sind. Sie versinken langsam in die Würfelfläche, so daß nur das stark gedrehte Zentrum übrig bleibt, bis auch schließlich dieses verschwunden ist. Die Entstehung, Lebensdauer und maximal erreichte Größe einer Pyramide scheint von der Gegenwart und Größe des Eisenoxydpartikelchens abzuhängen. Ganz kleine Partikelchen

Fig. 2.

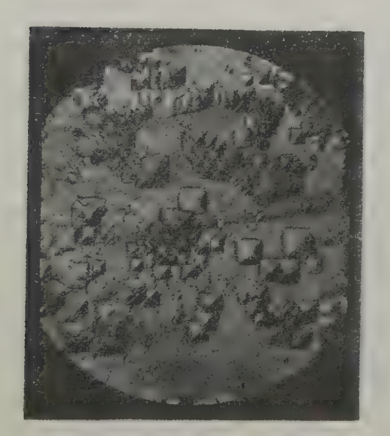


Fig. 3.



verursachen für gewöhnlich keine Pyramiden[1]). Ein eisenoxydfreier Kristall bleibt pyramidenfrei.

Neben den Pyramiden bilden sich, besonders bei größerer Untersättigung (z. B. vier Tropfen) und geringer Zahl von Hämatitkörperchen zahlreiche Stufen, die zuweilen aus langen Reihen sehr eng benachbarter und deshalb zusammengeflossener Pyramiden bestehend erscheinen. Ein Teil solcher Stufen ist allerdings schon bei kleiner und mittlerer Untersättigung zu sehen und wird aus den holoedrischen Pyramiden gebildet. Aber ganze Strähnen und Netze flacherer Rippenscharen beherrschen hauptsächlich bei größerer Untersättigung das Feld. Sie sind zu den linksverdrehten Pyramiden parallel gerichtet. Nicht selten, besonders bei sehr großer Untersättigung (sechs und mehr Tropfen) laufen diese links-

1) Siehe jedoch S. 280.

verdrehten Stufen immer so geordnet auf die vier Kristallbegrenzungen zu, daß die ganze Kristalloberfläche wirbelartig frisiert erscheint.

Bei noch stärkerer Untersättigung verschwimmen alle Figuren und machen der bekannten runden Auflösungsart leichtlöslicher Salze Platz.

Die Erzielung unsymmetrischer Ätzfiguren an Schmelzpräparaten, sowie auch an mineralischem Kaliumchlorid stellte sich als gut reproduzierbar heraus. Man bekommt immer unsymmetrische[1]) oder aber bei allzu hoher Untersättigung höchst verschwommene oder gar keine Figuren.

Der Reinversuch. Daher wurde auf der Ätzung von Schmelzkristallen der Versuch aufgebaut, bei welchem Spuren organischer Stoffe ausgeschlossen sein sollten. Die Abänderung bestand darin, daß die gesättigte Lösung aus Schmelzkristallen bereitet wurde unter Verwendung eines destillierten Wassers, das aus gewöhnlichem durch nochmalige Destillation über verdünnte Natronlauge und wenig Permanganat hergestellt wurde. Alle in Anwendung kommenden Gefäße wurden mit heißer Chromschwefelsäure gereinigt und mit obigem reinen Wasser gespült und nicht getrocknet, bis auf ein Gefäß, nämlich eine gläserne photographische Wanne, die als Unterlage zum Spalten der Kristalle zu dienen hatte. Diese wurde nach dem Spülen kurz in den Trockenschrank gestellt. Das Schmelzpräparat fiel beim Drücken des zur Darstellung benützten Platintiegels stückweise in die Wanne. Einige Stücke, mit einer ausgeglühten Pinzette in das Ätzschälchen gebracht, wurden in dem doppelt destillierten Wasser unter Schwenken bis nahe zur Sättigung aufgelöst. Eine Spaltplatte, gewonnen unter Anwendung dieser Pinzette und einer durch eine Flamme gezogenen Rasierklinge, wurde in die Lösung gebracht.

Das Resultat der Ätzung erwies sich in der Tat als holoedrisch. Es entstehen auch hier primäre Pyramiden mit Eisenoxydkörperchen an den Spitzen. Auch hier flachen sie sich unter Davonschwimmen des Teilchens plötzlich ab; aber die Abflachungen sind hier nicht geschraubt, sondern unverdreht, die Kanten sind gerade. Als Ganzes verdrehte Pyramiden kommen nicht vor. Es besteht eine merkliche Wölbung der Abflachungsdächer, die sich durch die Schattengebung verrät, und die Abflachung erscheint als eine kontinuierliche Folge von Abstumpfungen durch immer flachere symmetrische Würfelpyramiden. Die oben beschriebenen Stufen gelang es bei diesem »sauberen« Versuch überhaupt nicht in sicherer Weise zu erkennen. Der Einklang mit der Symmetrie des Bragg-Gitters ist somit ein vollkommener.

---

1) Die Einseitigkeit des Drehungssinnes gleicher Figuren erstreckt sich, wie nochmals ausdrücklich gesagt sei, auf sämtliche Kristalle der Schmelzkristallisationen.

Es sei bemerkt, daß die Zahl der Pyramiden pro Flächeneinheit beim sauberen Versuch im allgemeinen etwas geringer ist. Die Abflachung pflegt etwas früher einzutreten. Die Auflösung erscheint beschleunigt. Um sicher vor suggestiven Täuschungen zu sein, wurden Zählversuche vorgenommen. Bei gewöhnlichen Versuchen erwiesen sich zirka 40% der Pyramiden als gleichzeitig asymmetrisch abgeflacht; die Überwachung der zahlreichen in einem Gesichtsfeld befindlichen Pyramiden zeigte, daß anscheinend überhaupt jede Pyramide irgend einmal unsymmetrisch wurde. Hingegen wurden im Gesichtsfeld bei einem sauberen Versuch über 100 auftauchende und wieder nach einiger Zeit vergehende Pyramiden abgezählt, die sämtlich symmetrisch waren.

2. Willkürliche Hervorrufung der Asymmetrie durch Zusätze.

Zu dem berichteten Versuch erscheint eine Ergänzung erwünscht durch den Nachweis, daß es wirklich Stoffspuren sind, die den Unterschied zwischen der gewöhnlichen und der sauberen Ätzlösung ausmachen und ferner womöglich durch den Nachweis, daß diese Stoffe wirklich organische optisch-aktive und somit »molekularplagiedrische« Körper sind.

Zu diesem Zwecke kann man zu erprobende Substanzen dem symmetrischen Ätzversuch zusetzen, um eventuell eine asymmetrische Wirkung zu entdecken.

Die Verunreinigung der gewöhnlichen Ätzungen. Zunächst wurden einzelne der erwähnten Vorsichtsmaßregeln beim »sauberen Versuch« fallen gelassen. So konnte man sehen, daß die Reinigung der Pinzette, des Messers, der Unterlage und besonders des Wassers nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen. Als wesentlicher Faktor, der das Zustandekommen der sauberen Ätzungen stört, erwies sich dagegen — wie sich zuerst durch einen Zufall ergab — längeres vorheriges Liegenlassen des zu ätzenden Kristalls an der Luft. Das an ihm Veränderte läßt sich wegwaschen, sitzt also nur an der Oberfläche. Man könnte dabei allenfalls an einen mit Verwitterung zusammenhängenden Zustand des Kaliumchlorids denken, der eine Nebenbedingung für das Zutagetreten der inneren Asymmetrie bedeuten könnte. Folgende Beobachtungen nötigen aber zu der Annahme, daß aus der Luft jedenfalls ein Stoff an die Kristalloberfläche abgegeben wurde:

1. Der luftgelagerte Kristall neben einen noch nicht luftgelagerten Kristall in Ätzlösung gebracht, steckt diesen in einigen Minuten an. 2. Eine ebensolche Übertragung des Asymmetrie erzeugenden Einflusses auf einen an sich sauberen Kristall findet statt, wenn lediglich das bei der Ätzung verwendete saubere Glasschälchen vorher längere Zeit, z. B. einige Wochen, an der Luft gestanden hatte. Weitere Versuche zeigten die überall vor-

handene Wirkung der Luft, bzw. eines oder mehrerer Stoffe, die sich aus ihr an die Oberfläche aller möglichen festen Körper niederschlagen, was besonders bei oberflächenreichen Stoffen, wie Filtrierpapier, Tüchern, Staub, Tierkohle sehr deutlich in Erscheinung tritt. Die Prüfung kann in einfacher Weise so geschehen, daß der Körper selbst, z. B. ein Stück Filtrierpapier, in die Ätzlösung während eines sauberen Versuches getaucht wird, wobei sich meist schon nach wenigen Augenblicken die gewöhnlichen Asymmetrieanzeichen einstellen. Oder man kann z. B. mit Tierkohle geschütteltes Wasser zu einem sauberen Versuch zufügen oder die ganze Ätzlösung mit einem solchen Wasser bereiten. Größere Mengen desselben Zusatzes bringen eine stärkere Ausbildung und ein schnelleres Sichtbarwerden der Asymmetrie hervor. Die stärkste Wirkung wurde bei mehrstündiger Ätzung durch einen Zusatz von einigen Tropfen »Tierkohlewasser« erhalten; hierbei waren zuletzt nurmehr flache, fast um 45° verdrehte, schwach geschraubte Pyramiden vorhanden.

Verlängerung der Versuchsdauer verstärkt allgemein die Ausbildung der Asymmetrie und somit die Empfindlichkeit der Versuche. Dies steht im Einklang mit der Vorstellung, daß in solchen Fällen ein Stoff aus der Lösung an die Oberfläche des sich lösenden Kristalles herandiffundiert. Verhältnismäßig »unempfindlich« ist z. B. ein Versuch von 5 Minuten. Als empfindlichstes Verfahren wurde sehr lange, etwa bis sechsstündige Ätzung in schwach salzsaurer Lösung (ein kleiner Tropfen konzentrierte HCl) gefunden. Als besonderes Symptom geringer Asymmetrieeinflüsse bei langsamer Ätzung findet man hierbei das Auftreten von Abstumpfungen der Kanten der primären Pyramiden, wodurch dem symmetrischen Kantenkreuz derselben ein zweites nach links verdrehtes Kreuz hinzugefügt erscheint, das fast immer mit leichtem Flügelradschwung versehen ist. Selbst sehr kleine Winkel, die dieses neue Kreuz von dem alten trennen, sind oft noch erkennbar, wenn man einzelne besonders lange Pyramidenkanten aufsucht, wie sie immer an den rund abfallenden Rändern des Kristallstücks ausgebildet werden.

Durch lange Ätzung ist der unmittelbare Einfluß der Luft auf saubere Versuche leicht nachweisbar. Bedeckung durch ein Uhrglas hält ihn ziemlich gut ab und ermöglicht so etwa sechsstündige symmetrische Ätzungen, nicht mehr aber zwölfstündige.

Ohne solche Vorsichtsmaßregel können somit noch so sauber angestellte langdauernde Ätzversuche, wie die klassischen Versuche von Brauns an Sylvin (zwei Monate Stehen an feuchter Luft) von vornherein niemals den eben als wesentlich festgestellten Reinheitsforderungen genügen. Behaupten läßt sich ferner, daß die Hauptschuld an der Asymmetrie der angeführten kurzdauernden »gewöhnlichen Ätzungen« den vorher an

offener Luft stehenden Kristallen und dem Gefäß mit Ätzlösung zuzuschreiben ist. — Auch verschiedene anorganische Reagenzlösungen erweisen sich als oft stark asymmetrieerzeugend, besonders wenn sie langsam über den Flaschenrand abgegossen werden. Wahrscheinlich hat die Salzlösung (Soda), die Rosický (loc. cit.) zu seinen Ätzlösungen hinzufügte, aus dem genannten Grunde die Fähigkeit gehabt, gedrehte Ätzfiguren am Steinsalz hervorzurufen und wahrscheinlich fand dadurch auch Eakle (loc. cit.), daß ein Zusatz von Natriumnitratlösung eine Ungleichwertigkeit der Enantiomorphen von Natriumperjodat auslöst.

Es wurde versucht die allgemeinen Eigenschaften und vor allem die Herkunft der in der Luft vorhandenen, Asymmetrie erzeugenden Stoffspur aufzufinden. Größere Mengen Staub machen einen symmetrischen Versuch zwar unsymmetrisch. Die genannten luftgelagerten Kristalle waren aber praktisch staubfrei. Der »Luftstoff« scheint somit in Dampfform in der Luft vorhanden zu sein. Er ist ferner, wie Versuche zeigten, anscheinend in jedem Laboratoriumsraum und auch in Wohnräumen vorhanden. Woher kann er nun kommen? Eine Erzeugung im Freien durch Pflanzen ist sehr unwahrscheinlich, weil sich auch im Winter die unverminderte Wirksamkeit des »Luftstoffes« nachweisen läßt, während die wahrnehmbaren organischen Ausdünstungen der Pflanzenwelt doch zu dieser Jahreszeit verschwinden. Auch die Bakterienflora in den Wohn- und Laboratoriumsräumen ist als Quelle der Luftverunreinigung nicht sehr wahrscheinlich, weil man sich schwer vorstellen kann, daß ein so leicht sich überall niederschlagender Stoff durch die Lebenstätigkeit dieser nur in so geringen Mengen vorkommenden Lebewesen auf einem irgendwie nennenswerten Konzentrationsniveau erhalten werden kann.

Es zeigte sich nun, daß außer dem beschriebenen Einflusse der Luft noch ein zweiter Faktor die sauberen Versuche empfindlich zu stören vermag, nämlich das Anfassen der Kristalle mit den Fingern. Besonders starke Effekte erhält man, wenn man einen Kristall vorübergehend aus der Ätzlösung nimmt und schwach zwischen den inneren Handflächen drückt. Der Drehsinn der erzielten Figuren ist dabei derselbe, wie bei den luftbeeinflußten Ätzungen. Ist nun die menschliche Haut durch die Luft infiziert, oder umgekehrt, oder bewirken beide Ursachen unabhängig voneinander dieselben Ätzbilder? Durch kurzes Auslaugen mit heißem Wasser verlieren die Hände ihre asymmetrieerzeugende Fähigkeit und erlangen sie z. B. in einer Stunde wieder, also in einer Zeit, innerhalb der erfahrungsgemäß sonst der Luftstoff auf Kristallen und Lösungen sich nicht in wirksamer Menge ansammelte. Es ist dadurch weniger wahrscheinlich, daß die Haut jene Fähigkeit der Berührung mit der Luft verdankt. Für die umgekehrte Abhängigkeit spricht vielmehr die Be-

obachtung, daß die Luft in einem absichtlich schlecht gelüfteten Zimmer eine besonders hohe Wirkung auf trockene Kristalle und im Gange befindliche saubere Ätzungen hatte.

Es wurde ferner geprüft, ob der oder die Stoffe, welche die Unsymmetrie hervorrufen, mit Wasserdämpfen destillierbar seien. Dies ist überraschenderweise nicht der Fall. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß von zirka 200 ccm wässeriger Tierkohlesuspension bzw. Auslaugung der Hände, die ebenfalls wirksam war, ferner von einer wässerigen Suspension von gesammeltem Staub, je 5—10 ccm abdestilliert wurden. Die Destillate waren unwirksam.

Künstliche Verunreinigungen sauberer Ätzungen. Andererseits wurden nun chemisch bekannte optisch-aktive Stoffe zu sauberen Versuchen zugesetzt. Zunächst wurden leichtlösliche Stoffe gewählt, wie sie in der Literatur zur Beeinflussung von Natriumchlorat (vgl. S. 269) angegeben sind: verschiedene Zucker, Weinsäure; ferner auch Milchsäure. Rohrzucker in Form des Handelsproduktes gab das gewöhnliche unsymmetrische Ätzbild, bei hoher Konzentration eine Modifikation desselben (blumenartige Abflachungen); in reiner, großkristallisierter Form aber, unter der Vorsichtsmaßregel vorherigen Abspülens seiner Oberfläche, bewirkte er auch in konzentrierter Lösung symmetrische Ätzbilder (Abstumpfungen an den Kanten primärer Pyramiden, vielleicht durch das Oktaeder). Reine pulverförmige Präparate von Glucose, Fructose und Milchzucker bewirkten keine, oder nur eine schwache Asymmetrie in der gewöhnlichen Richtung. Ebenso *d*- und *l*-Weinsäure. Mit den Milchsäuren wurde trotz des Umkristallisierens in Form von Calciumlaktat stets kräftige Asymmetrie im alten Sinne mit beiden Antipoden erhalten. Es handelt sich in allen diesen Fällen wahrscheinlich um eine Anreicherung des Luftstoffes oder eines anderen wirksamen Stoffes in dem Präparat. — Die Vermutung liegt auf der Hand, daß vielleicht auch die von Kipping und Pope (loc. cit.) mit Glucose und Mannit an Natriumchlorat vorgenommenen Beeinflussungsversuche lediglich eine Wirkung des Luftstoffes gewesen sind. Die dort bevorzugte optisch linksdrehende Form ist nämlich dieselbe, wie sie sonst, z. B. nach Johnsen, in vermeintlich reiner Lösung vorherrscht.

Eine Eigenwirksamkeit ist den bisher genannten leichtlöslichen Stoffen wohl abzusprechen. Es wurde nun zu schwerlöslichen Stoffen gegriffen, von denen man sich bessere Erfolge versprechen konnte, da ja wahrscheinlich die Beeinflussung der Ätzfiguren einer Lösungshemmung durch Adsorptionsschichten zugeschrieben werden durfte. Es wurden gewählt: Roher Amylalkohol (Fuselöl), Kampher, Borneol, Asparagin. Alle diese Stoffe wirken stark beeinflussend auf die Ätzfiguren des Kalium-

chlorids. Als Illustration sei erwähnt: Wenn man einen Tropfen Fuselöl in einem sauberen Schälchen bis eben zur Trockne verdampft, so wird eine darin angestellte Ätzung stark unsymmetrisch. Der Drehungssinn der Figuren ist dabei wieder der alte! Durch Überdestillieren im Vakuum geht dem Fuselöl seine asymmetrische Fähigkeit nicht verloren. Um dasselbe aber von eventuellen basischen und sauren flüchtigen Nebenbestandteilen zu befreien, wurde eine Destillation aus einer zirka 0,1‰ wässerigen Lösung vorgenommen, erstmals halbnormal salzsauer, dann halbnormal alkalisch. Das Destillat zeigt eine ganz andere, aber immer noch starke Wirkung auf die Ätzung. Es besteht nämlich bei seiner Zufügung eine große Schwierigkeit, Pyramiden zu erhalten und es gelang so nicht über den Drehsinn einer eventuell erzeugten Unsymmetrie Sicherheit zu bekommen. Aber es hemmt, besonders in größerer Menge, ganz offensichtlich die Auflösung, wie z. B. ein Vergleich mit einem sauberen Versuch zeigt. Bei längerer, z. B. einstündiger Ätzung erhält man kräftige, aber in runden Kurven laufende Stufen. Es gelang nicht, den Asymmetriesinn derselben sicher zu deuten.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Kamphern (*d* und *l*)[1]) vor. Man erhält leicht die eben beschriebenen Stufen. Hier entstehen aber auch Pyramiden, die sich rundlich abplatten. Läßt man ein Stückchen reinen Kampher einige Stunden unter Glasbedeckung auf einer Ätzlösung schwimmen, so erhält man eine ganz andere Art von Ätzfiguren wie gewöhnlich, nämlich diagonal gestellte, also symmetrische Pyramidenstümpfe. Flache, diagonal gestellte Stümpfe entstehen bisweilen auch bei der Anwendung der Borneole, die gleichfalls nur lösungshemmend, nicht asymmetrieerzeugend zu wirken scheinen.

Eine noch stärkere Wirkung als der rohe Amylalkohol schien das (natürliche *l*-)Asparagin zu haben. Von einer 0,1‰ wässerigen Lösung bewirkte ein Tropfen und sogar Bruchteile dieser Menge besonders starke Vermehrung der Ätzfiguren und eine Asymmetrie im alten Sinne, die der Wirkung des Tierkohleextraktes ähnelte. Es steht noch abzuwarten, ob vielleicht der Antipode *d*-Asparagin die spiegelbildlich entgegengesetzte, bis jetzt noch niemals beobachtete Ätzungsform des Kaliumchlorids hervorrufen wird. Auch viele weitere Zusätze förderten immer entweder symmetrische Bilder oder die gewohnte asymmetrische Ätzung zutage.

3. Wirkung von Nebenbedingungen.

Konzentration der wirksamen Verunreinigung. Bei den letztgenannten Versuchen machte sich der Umstand bemerkbar, daß größere

1) Herrn Prof. G. Bredig in Karlsruhe sei für die Überlassung von Präparaten reinen Linkskamphers ergebenst gedankt.

Mengen der Zusätze immer symmetrische Resultate liefern. Sichtbare Mengen Fuselöl verursachen die Ausbildung zahlreicher primärer Pyramiden, oft auch solcher ohne unlösliche Partikel, die sich nicht abflachen; ebenso mehrere Tropfen der genannten Asparaginlösung, sowie auch ferner ein Zuviel von Tierkohlextrakt. Bei einem Gehalt von 0,1‰ gibt wässerige Fusellösung, zur Bereitung der Ätzlösung angewandt, ein bereits ziemlich wenig unsymmetrisches Ätzbild. In vorläufig unreproduzierbarer Weise wurden bei verschiedenen derartigen Versuchen mit viel Zusatzstoff symmetrische achtflächige Figuren erhalten (Hexakisoktaeder). — Es scheint nach dem Gesagten für jeden asymmetrisch wirkenden Lösungsgenossen ein Konzentrationsoptimum zu geben, was eine Versuchsreihe mit steigenden Zusätzen von Fuselöl bestätigte. Bei großen Mengen des rein destillierten Amylalkohols (s. o.) wurde ein Unterdrücken jedweder erhabener Ätzfiguren beobachtet (vgl. hierüber Abschnitt IV).

Salzsaure und alkalische Reaktion. Wird als Ätzmittel »reine« konzentrierte Salzsäure (sp. Gew. 1,19) angewendet, so entstehen bei z. B. 24stündiger Ätzung an Kaliumchlorid rechtsgedrehte Stufen und parallel gerichtete, rechtsgedrehte scharfkantige Pyramiden. Eine analoge Wirkung wurde bei konzentrierten Lösungen einiger anderer Chloride als *KCl* (*Ca*, *Li*, *Mg*) nicht beobachtet, dieselben geben symmetrische Pyramiden und als einziges Asymmetrieanzeichen gelegentlich eine »Frisur« durch Stufen, der wässerigen Ätzungsform ähnelnd. Eine gemeinsame Eigenschaft aller stark chloridhaltigen Lösungen ist aber die sehr langsame Auflösung des Kaliumchlorids. Es erscheint plausibel, daß ein Überschuß an einem Eigenion nicht nur die Löslichkeit, sondern auch die Lösungsgeschwindigkeit herabdrückt, da die Bedeckung[1]) der Oberfläche des Kristalls mit dem einen Ion, im Grenzfall, ja den Austausch des anderen Ions ersticken muß. Die Empfindlichkeit der 24, ja 48 Stunden und mehr (statt höchstens 6) dauernden Salzsäureversuche gegen Verunreinigungen ist dementsprechend gesteigert. Reinversuche mit symmetrischem Resultat sind hier sehr schwierig und nur unter Anwendung ganz besonderer Sorgfalt[2]) zu erzielen. Es gelang nur einen »sauberen Versuch« bis auf kleine Spuren von Unsymmetrie zu realisieren. Mit Leichtigkeit wird aber ein symmetrisches Ätzbild in Salzsäure bei Zugabe von zu viel Fuselöl oder Kampher erzielt. Die rechtsgedrehten Figuren erhält man mit Salzsäure bis zu einer Konzentration von etwa 1 : 1 Volumteile konz. Salzsäure zu Wasser, bei welcher die Pyramiden ungefähr symmetrisch stehen. Etwas unterhalb bei etwa 3 : 4 treten die be-

1) Vgl. K. Fajans und K. v. Beckerath, Zeitschr. f. ph. Ch. **97**, 478 (1921).

2) Darstellung der Salzsäure aus geglühtem Natriumchlorid, Einstellung des Ätzschälchens in einen mit Chromschwefelsäure beschickten Exsikkator.

schriebenen Abflachungen der neutralen *KCl*-Lösung ein. — Schwach alkalische Reaktion der Lösung (*KOH*) läßt die Ätzfiguren des Kaliumchlorids »zerfließen«. Dennoch werden bei sehr nahe an *KCl* gesättigter Lösung binnen einer Stunde eigenartige ziemlich scharfe Figuren erzeugt, die nach 3 Stunden noch deutlicher geworden sind. Man findet zuweilen rechtsverdreht erscheinende Erhabenheiten, die für erhabene Pyramiden einen Sockel bilden. In konzentrierter Kalilauge entstehen sofort scharfe, diagonal gestellte steile Pyramiden (wahrscheinlich Oktaeder), die statt sich abzuflachen, zerfließen; nebenher zarte, scharfe diagonale Schraffierungen. Nach 12 Stunden sind die oktaedrischen Figuren massenhaft an den Seitenflächen des Kristallblöckchens zu finden, an den Ecken desselben als selbständige Gewächse anhängend; daneben scharfkantige fast prismatische Pyramidenstümpfe, die aus der Böschung am Kristallrande zitadellenartig hervorragen und z. T. auch, als Sockel, die oktaedrischen Figuren tragen. Die Oberseite des Kristalls bleibt fast leer. Auch in der konzentrierten Kalilauge ist übrigens die Auflösungsgeschwindigkeit des Kaliumchlorids stark gehemmt.

III. Beobachtungen über die Sichtbarmachung von Korngrenzen an *KCl*.

Das Feld der pyramidenförmigen Ätzfiguren findet man zuweilen, besonders bei Schmelzkristallisationen, die etwas rasch erkaltet waren, wie durch feine Grenzlinien in Gebiete abgeteilt, innerhalb deren etwas verschiedene Gesamtorientierungen aller Figuren herrschen. Es ist klar, daß es sich hier um keine Asymmetrieerscheinung, sondern um eine Kornbildung innerhalb der Kristallmasse infolge geringer Abweichungen von der allgemeinen Kristallisationsrichtung handelt. In groben Fällen sieht man diese Körner am ungeätzten Kristall mit der Lupe. Man kann nun diese Grenzen in Form feiner Rillen sichtbar machen durch Ätzen in alkalischer oder so stark untersättigter Lösung, daß keine erhabenen Ätzfiguren mehr auftreten, oder durch Ätzen einer Oktaeder- oder Rhombendodekaederplatte, wie man sie sich unter Anwendung einer gewöhnlichen Feile und Abspritzen des Kristalls mit Wasser leicht behelfsmäßig herstellen kann. Hier geben die Grenzlinien, besonders bei Zufügung der reindestillierten wässerigen Amylalkohollösung (s. o.) oder Kampher bald kräftige Kanäle, zu denen ein ähnliches Netz auf der Kristallunterseite ungefähr parallel läuft; arbeitet man mit starker Untersättigung, so beobachtet man bei nahender vollständiger Auflösung der Platte ein Zusammenrücken der oberen und unteren Zeichnung, schließlich das Auseinanderbrechen der Reste der einzelnen Körnergebiete. Die Körnung scheint übrigens für die Entstehung der Kristalle aus der

Schmelze charakteristisch zu sein; man sieht sie nie in ähnlicher Weise an wässerigen Kristallisationen. Dies ist vielleicht nicht uninteressant, insofern als ein Exemplar Staßfurter Sylvin aus der Münchner mineralogischen Sammlung die Körnung in charakteristischer Weise zeigt.

IV. Beiträge zur Kenntnis der Natur des Wachstums- und Auflösungsvorganges, besonders der Ätzfigurenbildung.

1. Inhomogenitäten als Ursache der Ätzfiguren.

Es wurde oben erwähnt, daß unlösliche Partikel als Ursache der Ätzhügel am Kaliumchlorid erkannt wurden. Die Durchsicht der Literatur ergab überraschenderweise keine analogen Wahrnehmungen von anderer Seite. Die genannte Rolle der Fremdeinschlüsse ist aber ganz zweifellos eine verbreitete; auch an Kaliumbromid und Natriumchlorid konnte sie wieder festgestellt werden; es zeigte sich ferner, daß das in mineralischem Sylvin eingeschlossene blaue oder farblose Steinsalz Ätzhügel hervorruft; eine Art Ätzhügel entsteht auch durch die Fetttröpfchen der Fingerabdrücke an Kaliumchlorid, die beim Eintauchen in die Ätzlösung ziemlich schnell weggedrängt werden und auf diese Weise rundliche Kuppen hinterlassen. Selbst kleine Kaliumchloridsplitter, die der Oberfläche anliegen, geben zur Hügelbildung Veranlassung. Man kann übrigens die Wirkung der Fremdpartikel beim Kaliumchlorid durch das Aufdrücken einer Drahtspitze nachahmen und hier bei der Ätzung makroskopisch gut sichtbare, meist etwas rundliche Pyramiden erzeugen. Ferner wurden gelegentlich an Alaun auf einer angeschliffenen Würfelfläche kleine gerundete pyramidenähnliche Ätzhügel gefunden, die an der Spitze dunkle Punkte trugen. Bei einer anderen Gelegenheit konnten an Kupfervitriol bei Ätzung mit Wasser Ätzfiguren beobachtet werden, die einige Zeit nach ihrer Bildung durch Abflachungen zerstört wurden, so daß man ganz den Eindruck hatte, als würden hier sehr kleine Körperchen weggeschwemmt, die man zwar nicht sehen konnte, die aber doch die Stabilität der Ätzfiguren bedingt hatten. — Bekannt sind dagegen Beobachtungen über die Entstehung von Ätzgrübchen; hierher gehören z. B. die sehr interessanten Studien von Becke[1]) und Klocke[2]) (letztere über Ätzgrübchen am Alaun). Danach sind es hier Kanäle, die ein Aufreißen einer Ätzgrube ermöglichen; einen solchen Fall stellen ja auch die erwähnten Rillenbildungen dar, die an das Vorhandensein von Korngrenzen geknüpft sind. An Stelle der Ätzhügelabflachung tritt bei den Ätzgruben Zerstörung durch Bodenbildung ein und dies geschieht offenbar dann, wenn der verursachende Kanal plötzlich abbricht.

1) F. Becke, Tscherm. min. u. petr. Mitt. 7, 207 ff. (1886).
2) F. Klocke, Zeitschr. f. Krist. 2, 126, 293 (1878).

Wie kann aber von einer gegen Auflösung geschützten Stelle aus sich ein Ätzhügel ausbreiten? Jedenfalls bildet sich zunächst eine kleine erhabene Stelle in dem Bereiche der unmittelbaren Schutzwirkung, wenn ringsherum das Niveau um einige Ionenschichten abgetragen wird; es entsteht also eine submikroskopische Stufe, wie sie in vielfacher Wiederholung — als Terrasse — eine Pyramide liefern würde. Daß dieses nun tatsächlich eintritt, heißt, daß die Existenz der ersten Stufe genügt, um die daneben liegenden Gitterteile etwas gegen die Auflösung zu schützen und so zu weiteren Stufenbildungen anzuregen. Dies ist nichts anderes als das bekannte Prinzip, nach welchem eine Fläche auf Kosten einer anderen Terrain gewinnt (»Überlagerungsprinzip«, siehe später). Die Eisenoxyd- und Natriumchlorideinschlüsse bedingen Ätzhügel an Kaliumchlorid, die um so größer werden, je größer die Einschlüsse sind. Die Periode des Wachstums des Ätzhügels dauert offenbar so lange, als der kleinere oder größere Fremdkörper noch in der Kristallmasse steckt. In diesem Falle ist aber eine Schutzwirkung in der skizzierten Weise nicht möglich, diese könnte vielmehr erst eintreten, wenn der Körper herausgelöst wäre und auf einem sonst dem Lösungsmittel erreichbaren Kristallteil aufliegen würde. Es scheint vielmehr, daß das Eisenoxyd bereits beim ersten Herausragen aus der Kristallmasse die neben dieser Stelle liegenden Kristallteile schützt, gerade wie in dem oben geschilderten Prozeß eine kleine Kuppe aus der Kristallmasse selbst es tun würde. Es handelt sich also um eine spezifische Wirkung des Eisenoxyds. Ganz in diesem Sinne spricht die Beobachtung, daß in Kaliumchlorid eingeschmolzenes Bariumsulfat (Nadeln) oder Quarzkapillaren keine Ätzhügel hervorrufen. Ja, es scheint nicht ausgeschlossen, daß derartige wohl unlösliche Einschlüsse unter Umständen sogar zu Ätzgrübchen Veranlassung geben können; der Gitterzusammenhalt ist ja hier, wie bei einer Korngrenze, unterbrochen. Ätzhügelerzeugend wirkt dagegen wieder eingeschmolzenes Silberchlorid.

Außer den unlöslichen Partikeln spielen auch offenbar die spurenhaften organischen Verunreinigungen eine wesentliche Rolle bei der Ätzfigurenentstehung. Es sieht so aus, als ob bei ihrer Gegenwart auch kleinere Einschlüsse Pyramiden hervorrufen könnten und als ob demnach die zahlreichen partikellosen Ätzhügel, die bei Gegenwart von »zu viel« organischen Verunreinigungen oft angetroffen werden können, durch unsichtbar kleine Partikel entstanden wären. — Bei Gegenwart von viel Äthylalkohol überzieht sich aber Kaliumchlorid mit einer »Gänsehaut« aus zahlreichen kleinsten Pyramiden, die sich nicht abflachen; es fragt sich, ob hier noch Inhomogenitäten als Ursache angenommen werden können.

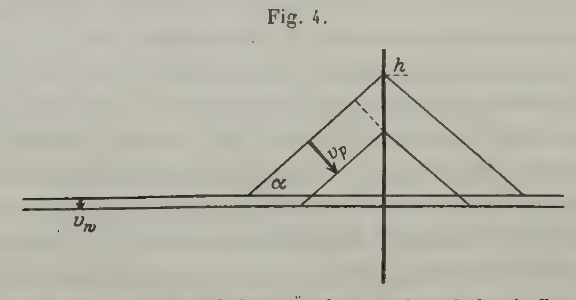
Die Entstehung der beschriebenen Stufen an Kaliumchlorid ist vielleicht durch eine ungleiche Verteilung von organischen Stoffspuren auf der Kristalloberfläche bedingt. Jedenfalls läßt sich sehr deutlich beobachten, wie sich diese Stufen auf einer sauberen Kristallfläche von einem absichtlich hergestellten Verunreinigungsflecke aus ausbreiten.

2. Geometrie der Ätzfigurenbildung.

Eine durch Auflösung tiefer sinkende Kristallfläche behält bekanntlich im allgemeinen nicht ihren ursprünglichen Umriß bei, sondern dehnt ihr Terrain immer so weit aus, als Kristallmaterial vorhanden ist, verhält sich also wie eine geometrische Schnittebene.

Valeton[1]) nennt dies das »Überlagerungsprinzip« der Flächen. Unter dieser Voraussetzung seien hier einige Ätzfigurentypen vom geometrischen Standpunkt aus auf ihre Entwicklungsfähigkeit geprüft.

Fig. 4.



Querschnitt durch eine primäre erhabene Ätzfigur während des Auflösungsvorganges.

Primäre Ätzfiguren. Wir betrachten das Wachsen der relativen Höhe h einer erhabenen primären Ätzfigur, z. B. einer Pyramide auf der Würfelfläche des Kaliumchlorids (Fig. 4) unter Vorgebung der Verschiebungsgeschwindigkeiten der beiden Flächenarten. Die Höhe wächst mit der Geschwindigkeit:

$$-v_p \cdot \frac{1}{\cos \alpha} + v_w,$$

wenn v_p die in der Normalen gerechnete Verschiebungsgeschwindigkeit der Pyramidenfläche, v_w diejenige der Würfelfläche und α den Steilheitswinkel der Pyramide bedeutet.

Für das Wachsen der Pyramide beim Ätzen gilt also die Bedingung:

$$v_p \cdot \frac{1}{\cos \alpha} < v_w,$$

oder:

$$\frac{v_p}{v_w} < \cos \alpha \qquad \text{(I)}^{2)}$$

1) J. J. P. Valeton, Zeitschr. f. Krist. **59**, 136 ff. (1923).

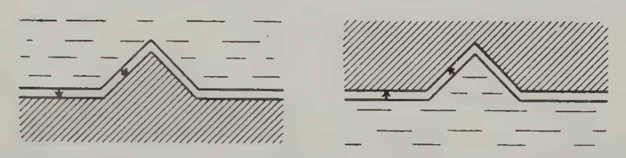
2) Vgl. L. H. Borgström, Zeitschr. f. Krist. **62**, 1 (1925).

In Worten: Die Flächen der entwicklungsfähigen primären erhabenen Ätzfiguren lösen sich immer langsamer auf wie die geätzte Fläche, und zwar gilt dies um so mehr, je steiler die Figuren sind.

Die Formel (I) gilt ohne weiteres naturgemäß auch für dachförmige Figuren, sowie für rhombische, drei- und sechszählige Pyramiden, soweit sie alle erhaben sind.

Für Ätzgruben läßt sich die obige Überlegung ebenfalls verwerten, man muß nur berücksichtigen, daß Ätzhügel- und Ätzgrubenbildung,

Fig. 5.



Ätzhügel- und Ätzgrubenbildung sind, geometrisch genommen, umgekehrt verlaufende Vorgänge.

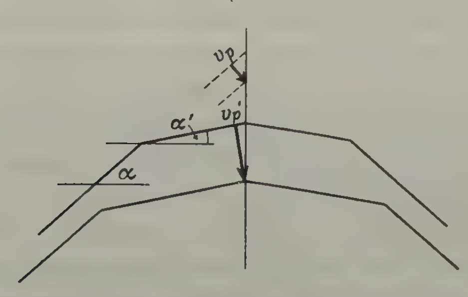
geometrisch genommen, umgekehrt verlaufende Vorgänge sind (Fig. 5), daß also Wachstum bei den Gruben an Stelle von Schwinden bei den Hügeln einzusetzen ist. Für die Entwicklung der Ätzgruben gilt daher die Bedingung:

$$\frac{v_p}{v_w} > \cos \alpha \qquad \text{(II)}$$

In Worten: Eine Ätzgrube ist um so entwicklungsfähiger, je rascher ihre Eigenflächen sich lösen, bedarf aber nicht unbedingt einer Größe von v_p, die v_w übertrifft; besonders nicht, wenn die Figur recht steil ist. Bei $\alpha = 85^\circ$ gilt z. B.: $v_p \gtreqless 0{,}09 \times v_w$.

Sekundäre Ätzfiguren. Eine sekundäre, d. h. auf einer primären aufsitzende Ätzfigur ist dann gerade stationär, wenn ihre Höhe ebenso

Fig. 6.



Querschnitt durch eine sekundäre erhabene Ätzfigur während des Auflösungsvorganges.

rasch abnimmt, wie die Höhe der primären Figur (siehe Fig. 6). **Wachsen** wird daher eine erhabene sekundäre Ätzfigur, falls

$$v_{p'} \cdot \frac{1}{\cos \alpha'} > v_p \cdot \frac{1}{\cos \alpha}$$

oder

$$\frac{v_{p'}}{v_p} > \frac{\cos \alpha'}{\cos \alpha} \qquad \text{(III)}$$

worin $v_{p'}$ und α' der sekundären, v_p und α der primären Figur zugehören. Bedingung (III) gilt allerdings nur, so lange $\alpha' < \alpha$ (»Abstumpfung«).

Für Bodenbildungen in primären Ätzgruben gilt analog

$$\frac{v_{p'}}{v_p} < \frac{\cos \alpha'}{\cos \alpha} \qquad \text{(IV)}$$

so lange $\alpha' < \alpha$. Falls $\alpha' > \alpha$, so wechselt in (III) und (IV) das Ungleichheitszeichen.

Stufenbildungen. Wie man aus Fig. 7 ersehen kann, ist eine Stufe vom geometrischen Standpunkt aus immer stationär. Zu ihrer Entstehung bzw. Verstärkung muß also durch besondere Bedingungen eine Ungleichheit des durch die Stufe getrennten höheren und tieferen Niveaus bestehen. Ferner ergibt die genaue geometrische Betrachtung eine Wanderungsgeschwindigkeit der Stufen in der Richtung auf das tiefere Niveau, falls $\frac{v_s}{v_w} < \cos \alpha$, auf das höhere Niveau, falls $\frac{v_s}{v_w} > \cos \alpha$ (worin v_s die Verschiebungsgeschwindigkeit der Stufenfläche, α ihren Steilheitswinkel bedeutet).

Fig. 7.

Schnitt durch eine Ätzstufe während des Auflösungsvorganges.

Folgerungen für die Deutung einiger Ätzerscheinungen an *KCl.* Bedingung (III) verlangt, daß die **Abstumpfungen** durch sich besonders rasch lösende Flächen hervorgebracht werden, während die **primären** Figuren in Salzsäure nach Formel (I) durch eine langsam lösliche Flächenart gebildet sein müssen. Wir haben also hier den mit vorgetäuschter und wirklicher Plagiedrie gleicherweise vereinbaren Umstand vor uns, daß sich die **linken** Flächen rasch auflösen, während

die rechten besonders langsam löslich sind. Hier ist allerdings noch anzumerken, daß die Ableitung des Begriffes »linke« und »rechte« Fläche aus dem Sinn ihrer Verdrehung nicht unbedingt zuverlässig ist.

Die merkwürdige Erscheinung, daß die Korngrenzen im Kristall bei nahe gesättigter Ätzlösung nicht direkt sichtbar werden, während sie in stark untersättigter Lösung als Rillen zutage treten, läßt sich nach Ungleichung (II) sehr einfach erklären. Als Voraussetzung ist hierfür nur die Annahme nötig, daß nahe am Sättigungspunkt die Rillenflächen sich etwas zu langsam lösen, so daß $\frac{v_p}{v_w} < \cos\alpha < 1:1$. Nun wirkt Untersättigung bekanntlich so, daß durch sie das Verhältnis der individuellen Auflösungsgeschwindigkeiten an $1:1$ angenähert wird; dadurch wird schließlich $\frac{v_p}{v_w} > \cos\alpha$ und die Rille entwickelt sich. Die gleiche Überlegung gilt für die günstige Wirkung von viel organischem Adsorbat auf die Rillenbildung, welches offenbar sämtliche Flächen bis zu einem ungefähr gleichen Restbetrage ihrer Auflösungsgeschwindigkeit beraubt. Eben dadurch wird auch bei den erhabenen Ätzfiguren $\frac{v_p}{v_w} > \cos\alpha$, wodurch ihre Ausbildung gemäß (I) unterdrückt wird.

3. Physikalische Vorstellungen über normale und plagiedrisch gestörte Flächenverschiebungen.

Der Einfluß der organischen Spuren auf die Ätzfigurenbildung und den Habitus der Alkalihalogenide bedeutet notwendig eine Beeinflussung von Auflösungs- bzw. Wachstumsgeschwindigkeiten, oder wie aus dem Vorangegangenen genauer folgt, einen Eingriff in das Zahlenverhältnis zweier individueller Flächengeschwindigkeiten.

Die hier folgende Betrachtung soll zeigen, daß dies wieder nur auf dem Wege der Absperrung bestimmter Flächen durch bevorzugte Adsorption des Fremdstoffes an ihnen denkbar ist.

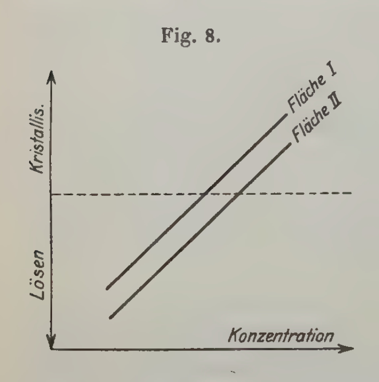
Im Gegensatz zu dieser Vorstellung gibt es nämlich gemäß den bisherigen Anschauungen noch eine zweite Möglichkeit der Beeinflussung einer Auflösungsgeschwindigkeit: Die Änderung der zu der betreffenden Fläche gehörigen Sättigungskonzentration. Ein Teil der bisher geäußerten Ansichten läuft darauf hinaus, daß nur die verschiedene Löslichkeit dasjenige sei, was verschiedene Kristallflächen unterscheide (hierzu Kurvenbild Fig. 8)[1]. Die gegenteilige Annahme praktisch vollkommen gleicher Löslichkeit aller Flächen bei verschiedenen individuellen Lösungs- und

1) Vgl. hierzu Nernst, Zeitschr. f. phys. Ch. **47**, 52; Noyes u. Whitney, Zeitschrift f. phys. Ch. **23**, 689; E. Brunner, Zeitschr. f. phys. Ch. **47**, 56 und **51**, 494.

Kristallisationsgeschwindigkeiten der einzelnen Flächen (Fig. 9) vertrat erst in neuerer Zeit Valeton[1]), gestützt auf die experimentelle Erfahrung.

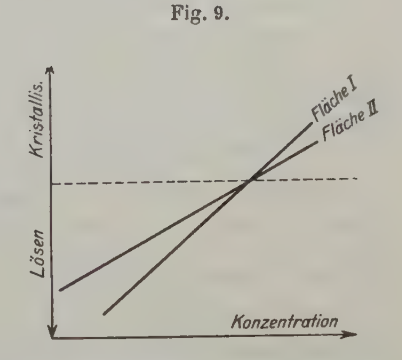
Die Valetonsche Ansicht von der gleichen Löslichkeit verschiedener Flächen läßt sich thermodynamisch beweisen. Mit der gegenteiligen Annahme

Fig. 8.



Verhalten zweier Flächen nach der Nernstschen Diffusionstheorie bei verschiedener Löslichkeit.

Fig. 9.

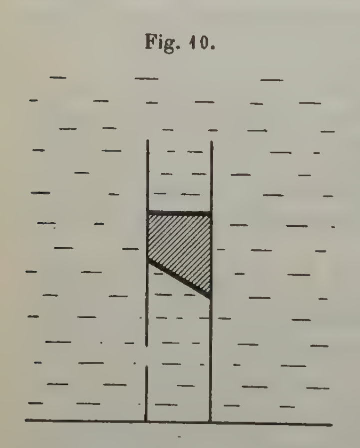


Verhalten zweier Flächen nach der Valetonschen Theorie. Die Löslichkeiten sind identisch.

verschieden löslicher Flächen ist nämlich die Möglichkeit eines perpetuum mobiles zweiter Art gegeben, das folgendermaßen zu konstruieren wäre:

Wir denken uns einen Kristall mit den angeschliffenen unendlich großen Flächen als Pfropf in ein aufrecht stehendes Rohr eingezwängt, so daß die löslichere Fläche nach unten zeigt (Fig. 10). Wie nun z. B. am bequemsten an der Fig. 8 abgelesen werden kann, ist bei vorhandener Löslichkeitsdifferenz der Flächen immer eine solche Zwischenkonzentration der umgebenden Lösung auffindbar, in welcher der Kristall oben ebensoviel Material ansetzt, als unten abgelöst wird. Er wandert also in dem Rohre in die Höhe, was der zweite Hauptsatz verbietet.

Fig. 10.



Dabei sind Umbildungen des Kristalls, die ja eventuell an den Flächenrändern einsetzen können, kein Einwand, denn der Umfang dieser Störung verschwindet gegen die gewonnene freie Energie und könnte z. B. auf Kosten eines Teiles derselben von Zeit zu Zeit wieder behoben werden.

1) J. J. P. Valeton, Zeitschr. f. Krist. **60**, 1, 8 ff. (1924).

Unendlich große Flächen desselben Kristalles haben somit genau die gleiche Löslichkeit. Die noch mögliche Differenzierung durch Verkleinerung der Flächen ist aber ein Oberflächenspannungseffekt und muß somit von der Größenordnung des Einflusses der Korngröße auf die Löslichkeit sein. Nach den Überlegungen von Valeton[1]) ist aber dieser Einfluß erst im Gebiet von 10^{-4} cm merklich. Er kann danach nicht einmal für Ätzfigurenflächen in Betracht kommen[2]).

An der vorhergehenden Betrachtung wird nichts geändert, wenn ein Lösungsgenosse zugegen ist.

Das Valetonsche Kurvenbild (Fig. 9) ist also praktisch richtig und die Anwesenheit von Fremdstoffen kann nur die Steilheit der Geschwindigkeitskurven beeinflussen. Ein solcher Einfluß kann offenbar nur durch Absperrung der Fläche durch adsorbierte Schichten zustande kommen. In vereinfachter Form wird die Geschwindigkeitskurve der Flächenverschiebung durch eine Gerade dargestellt, folgender Gleichung entsprechend:

$$v = -k_1 + k_2 C,$$

worin $-k_1$ den Betrag der pro Zeiteinheit ins Lösungsmittel geschickten Ionen, als Dicke einer entsprechenden Kristallschicht betrachtet, und $+k_2 C$ den analogen Betrag der an den Kristall zurückgehenden Ionen bei der Konzentration C der Lösung darstellt. Da die Löslichkeit $(C_{v=0})$ danach gleich $\frac{k_1}{k_2}$ ist, so kann also, wenn die Gegenwart eines Fremdstoffes überhaupt etwas ausmacht, dadurch k_1 und k_2 nur zugleich betroffen werden; d. h. der Übergang der Ionen wird sowohl in der Richtung vom Kristall zur Lösung, wie in der umgekehrten, in gleichem Maße beeinflußt.

Man kann also den Einfluß der asymmetrischen Verunreinigung, welche die Plagiedrie vortäuscht, sich nur so vorstellen, daß an den ebenbürtigen linken und rechten Flächen des Hexakisoktaeders eine Adsorption des Stoffes stattfindet, wobei dieser infolge der in ihm innewohnenden Asymmetrie die linken und die rechten Flächen in verschiedener Weise in ihrer Austauschfähigkeit beeinträchtigt. Dies kann dadurch geschehen, daß 1. der Adsorptionskoeffizient an den beiden Flächen ein verschiedener ist, 2. die Austauschgeschwindigkeit auch bei gleicher Besetzungsdichte verschieden ausfällt. Das hervorgehobene symmetrische Resultat bei einem Zuviel an Verunreinigung wird verständlich, wenn

---

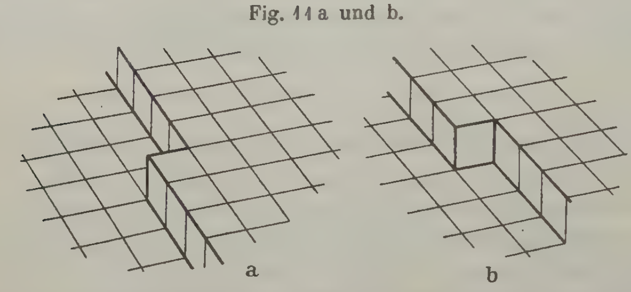
1) J. J. P. Valeton, Zeitschr. f. Krist. **60**, 34 ff. (1924).

2) Allerdings ist der Fall denkbar, daß im submikroskopischen Gebiet, dem der sog. »virtuellen Flächen« (Johnsen), der Oberflächenspannungseffekt eine Rolle zu spielen und so z. B. das Aufkommen von Bodenflächen in Ätzgruben zu verhindern vermag.

man die erstere Bedingung als die wesentliche annimmt und die zweite ausschließt. Es ist klar, daß bei geringer Konzentration des Zusatzes die Unterschiede in der Adsorption stärker ausgeprägt sein werden als bei hoher. Vielleicht sind sogar die im Sättigungsfall erreichten Dichten desselben Adsorbates auf den rechten und linken Flächen des Kristalls die gleichen. Wenn dann eine Differenzierung der Hemmungswirkung an sich nicht besteht, so muß das Flächenverhalten und damit das Ätzbild wieder symmetrisch werden, wie es tatsächlich der Fall ist.

Effekte erheblicher Lösungshemmung durch Spuren adsorbierter Stoffe (besonders Farbstoffe) sind nicht unbekannt[1]). Eine weitere erfahrungsmäßige Stütze erhält die eben entwickelte Theorie durch die früher erwähnte Beobachtung, daß Spuren reinen Kamphers die Ätzfiguren bei

Fig. 11 a und b.



Anblick der Ionenschichtenabsätze, aus denen sich enantiomorphe, sonst identische Hexakisoktaederflächen aufbauen.

Kaliumchlorid wesentlich verändern; man ersieht daraus, daß ein Adsorptionseffekt bestimmte Flächen stark zu bevorzugen vermag[2]). Wichtig ist ferner die Feststellung, daß die auf *KCl* unsymmetrisch wirkenden Beimengungen einen beobachtbaren lösungshemmenden Einfluß zeigen, wie ein solcher aus der Vermehrung und Vergrößerung der Ätzhügel gegenüber dem Reinversuch hervorgeht und bei viel Zusatz als makroskopisch sichtbare Verzögerung der Auflösung in Erscheinung tritt.

Die Durchführbarkeit der entwickelten Vorstellungen zeigt sich ferner darin, daß durch die plagiedrische Störung von Flächenverschiebungsgeschwindigkeiten ganz allgemein das plagiedrische Verhalten der betreffenden Substanz, also auch z. B. die von Mügge (loc. cit.) beobachteten Habituserscheinungen des *KCl* erklärt wird. Von den von Kreutz (loc.

---

1) R. Marc, Zeitschr. f. ph. Chem. **73**, 685 (1910).

2) Ferner wurde in den Arbeiten von Marc (s. vor. Fußnote) auch ein deutlicher Zusammenhang zwischen Adsorption und dem Habitus der aus den fremdstoffhaltigen Lösungen beim Eindunsten erhaltenen Kristalle festgestellt.

cit.) am Mineral Sylvin beobachteten Unsymmetrien lassen sich allerdings nur die im Laboratorium nachträglich erhaltenen Ätzfiguren verstehen. Die von ihm festgestellten Habitussymptome wären schwerer verständlich, sind aber so spärlich, daß man wohl ihre Beweiskraft anzweifeln darf.

Es fragt sich zuletzt nur noch: Kann man das Auswählen rechter bzw. linker Flächen durch den optisch aktiven Stoff kausal verstehen? D. h. ist einzusehen, daß auch ein winziges Element einer (hkl)-Fläche, welches allein auf ein solches Molekül wirkt, selbst in dem Bau seiner Oberfläche noch Merkmale besitzt, die es z. B. als Rechtsfläche von der Linksfläche unterscheiden?

Die bejahende Antwort auf diese Frage ist bereits mit den von Hauy für Oberflächenstruktur gegebenen Vorstellungen erteilt, wie dies uns Fig. 11a und b näher veranschaulichen soll.

Es sei hier noch angeführt, daß man auf den Einfluß lösungshemmender Spureneffekte nicht nur bei der Deutung der Symmetrie der Ätzfiguren, sondern natürlich auch bei der Verwendung von Messungsergebnissen über die Auflösungsgeschwindigkeit glatter Kristallflächen Rücksicht nehmen muß — ein für die zukünftige Strukturforschung wohl wichtiger Punkt.

Ferner ist es sehr wahrscheinlich, daß ein großer Teil der sog. normalen, d. h. der Kristallsymmetrie nicht widersprechenden Ätzfiguren unter Mitwirkung lösungshemmender Spureneffekte zustande kommt. So vor allem bei unbeabsichtigtem Luftlagern der Kristalle und bei Anwendung des häufig benützten Alkoholzusatzes zur Ätzlösung.

V. Versuche an *KBr* und an Natriumchlorat.

Kaliumbromid. Man findet bei Ätzung ohne besondere Vorsichtsmaßregeln bereits bei starker Untersättigung große Mengen scharengeordneter Stufen, die nach der Seite des höheren Niveaus rasch wandern. Bei mittlerer Untersättigung zeigt *KBr* eine rasche Bildung unsymmetrischer Stufen; diese sind linksgedreht wie beim Kaliumchlorid, daneben finden sich äußerst augenfällig plagiedrische, linksgedrehte, gewölbte »Pyramiden«; flachere linksgedrehte Pyramiden scheinen nur als wirbelförmige Verflechtungen der Stufen vorzukommen. In nahe gesättigter Lösung findet man nicht nur rechtsverdrehte Stufen wie beim Kaliumchlorid, sondern auch rechtsverdrehte primäre ziemlich steile Pyramiden. In konzentrierter Bromwasserstofflösung (spez. Gew. 1,49) bekommt man ebenfalls rechtsverdrehte Pyramiden. Das Zerfließen der Figuren durch verdünnte Lauge ist nicht so deutlich wie beim Kaliumchlorid, besonders die links-

verdrehten Stufen beginnen trotz des Alkalis sich bald auszubilden. In konzentrierter Kalilauge entstehen sofort diagonal gestellte, scharfe, durch komplizierte Flächenbildungen abgeflachte Pyramiden, die oft mosaikartig auftreten und einen wundervollen Anblick bieten. Sie zeigen eine Besonderheit: Sie sind nämlich in die Unterlagenfläche wie Gewichte in ein Polster eingesenkt, d. h. die Fläche hebt sich ringsherum wieder; die so bestimmten sekundären Erhabenheiten bilden flache Grate aus. Sehr kurzdauernde Versuche mit symmetrischem Resultat (würfelparallele Stufen) konnten realisiert werden. Die Neigung zur Asymmetrie ist hier wesentlich größer als beim Kaliumchlorid.

Natriumchlorat. Es sei folgende orientierende Versuchsreihe mitgeteilt: Es wurden siedend gesättigte Lösungen von $NaClO_3$ in je 5 ccm Wasser hergestellt, welche die angegebenen steigenden Zusätze von rohem Amylalkohol (Fuselöl) enthielten. Dann wurden diese zugedeckt 12 Stunden auf dem Arbeitstisch stehen gelassen. Die erhaltenen Kristalle wurden ausgezählt und gewogen. Es ergaben sich bei Kristallisation:

	Linksdrehend:	Rechtsdrehend:
1. ohne Zusatz	70 Stück = 0,2323 g	130 Stück = 0,3502 g
2. bei Zusatz von 1 ccm wäss. Fusellösung (0,1 ‰)	160 Stück = 0,1765 g	160 Stück = 0,1182 g
3. aus 0,1 ‰ Fuselöl enthaltendem Wasser	170 Stück = 0,2016 g	110 Stück = 0,0693 g
4. bei Sättigung mit Fuselöl	100 Stück = 0,1629 g	80 Stück = 0,1255 g

Aus »reiner« Lösung wurde also ein Überschuß der rechtsdrehenden Form erhalten. Der Fuselölzusatz bewirkt dann eine Begünstigung der linksdrehenden Form, welche bei Versuch 3 ein Maximum erreicht, während ein Zuviel an Verunreinigung (Versuch 4) wieder eine starke Annäherung an symmetrische Verteilung hervorruft.

In dem direkt aus der Flasche genommenen Ausgangsmaterial wurde das Verhältnis von Links- und Rechtsform zu 100 : 119 Stück und 1,2562 : 1,2383 g gefunden. Die rechtsdrehenden Kristalle sind hier häufiger, aber kleiner als die linksdrehenden; ähnlich ist es auch bei Versuch 1. Anscheinend beeinflußt derselbe Stoff, der durch Anlagerung an fertige Kristalle das Wachstum hemmt, die Keimbildung in günstiger Weise.

VI. Zusammenfassung und Ausblicke.

Auf Grund der nachstehend zusammengefaßten experimentellen Befunde ist es sehr wahrscheinlich gemacht worden, daß die wahre Symmetrie der Alkalihalogenide mit derjenigen ihrer Punktgitter übereinstimmt, also kubisch-holoedrisch ist. Es wird vor allem nachgewiesen, daß das plagiedrische Verhalten der Ätzfiguren gebunden ist an die Gegenwart einer Verunreinigungsspur, deren organische Herkunft wahrscheinlich gemacht wird. Die Deutung des Zustandekommens des plagiedrischen Flächenverhaltens, speziell der pentagonikositetraedrischen Unsymmetrie, ist dann folgende: Es wird angenommen, daß die genannte Stoffspur optisch-aktiv ist und deshalb von den rechten und linken Hexakisoktaederflächen der Alkalihalogenide verschieden stark adsorbiert zu werden vermag. Das Hexakisoktaeder zerfällt so in zwei physikalisch, nämlich durch Auflösungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit unterschiedene Pentagonikositetraeder.

Diese Vorstellungen werden gestützt durch folgende auf Ätzungen an *KCl* sich beziehende experimentelle Daten:

1. Die Asymmetrie läßt sich durch Maßnahmen, die auf das Fernhalten organischer Stoffe gerichtet sind, vor allem durch Ausglühen des Salzes, ausschließen.
2. Ein derartiger Reinversuch wird durch Spuren verschiedener zugesetzter Stoffe wieder unsymmetrisch.
3. Solche asymmetrisch wirkende Stoffspuren finden sich besonders an der Oberfläche von Stoffen, die längere Zeit mit Luft in Berührung gewesen sind. Freier Zutritt von Luft begünstigt das Unsymmetrischwerden der Ätzfiguren. Berührung der Kristalle mit den Fingern wirkt in der gleichen Weise.
4. Chemisch bekannte optisch-aktive Stoffe, spurenweise zu dem unter 1. genannten Reinversuch zugesetzt, beeinflussen meist stark Größe und Form der Ätzfiguren. Auf der Ätzlösung schwimmender reiner Kampher bedingt um 45° gedrehte, also zwar neuartige, aber symmetrische Figuren. Leider gelang es in keinem Falle mit beiden Antipoden irgendeines Körpers als Zusatz zu zwei sonst identischen Ätzungen zwei enantiomorphe Ätzbilder zu erzielen. Von den Lösungsgenossen, die in Form von beiden Antipoden angewendet wurden, wirkte nur Milchsäure stets unsymmetrisch, und zwar bedingten ihre beiden Antipoden dasselbe Ätzbild. Es ist wahrscheinlich, daß diese, wie andere asymmetrisch wirkende organische Präparate, besonders Zucker, durch den unter 3. genannten Ein-

fluß der Luft verunreinigt waren. Reiner Rohrzucker läßt die Ätzung symmetrisch.

5. Sämtliche asymmetrisch wirkende Zusätze ergeben bei einer Steigerung ihrer Konzentration schließlich wieder symmetrische Ätzbilder. Ein analoger Effekt konnte auch bei einem Versuch an Natriumchlorat beobachtet werden. Bei hoher Konzentration erreicht offenbar die Adsorption eine Sättigung, wodurch der Unterschied zwischen rechten und linken Flächen wieder verwischt wird.

Die Deutung der Alkalihalogenidplagiedrie als Verunreinigungseffekt hat zwei wesentliche Konsequenzen:

Erstens ist mit der Aufstellung des Begriffs »Pseudo-Plagiedrie«, wie man eine derartige, nach obigen Vorstellungen über das Kristallinnere nichts aussagende plagiedrische Unsymmetrie vielleicht kurz nennen kann, an dem bisherigen Prinzip der Symmetriebeurteilung gerüttelt. Dieses duldet bekanntlich wohl pseudosymmetrische, z. B. pseudokubische, aber keinerlei pseudohemiedrische Kristalle. Man könnte meinen, daß somit die Konstatierung einer Pseudohemiedrie zugleich die Aufhebung jeglichen sicheren Zusammenhanges zwischen äußeren Symptomen und innerer Kristallsymmetrie bedeutet. Das ist aber nicht der Fall, wenn Kriterien zur Unterscheidung einer solchen Pseudohemiedrie von einer wirklichen gegeben werden. Eine derartige Sachlage liegt ja seit Langem z. B. bei den verzerrten Wachstumsformen vor, wo man von (Pseudo-)Hemiedrie überhaupt nicht spricht, weil man die Ursache genau kennt. Nun liefert gerade diese Untersuchung Kriterien zur Feststellung, ob in einem gegebenen Falle Pseudoplagiedrie vorliegt. Als solches hat besonders der bei den Alkalihalogeniden beobachtete, bisher immer unerklärliche Umstand zu gelten, daß von den geometrisch gleichberechtigten enantiomorphen Formen die eine fehlt. In einem solchen Falle wird man annehmen dürfen, daß der eine — wohl von Lebewesen herstammende — Antipode eines optisch-aktiven Stoffes von außen auf identische Kristalle einwirkt.

Die zweite Konsequenz ist die Frage, ob wohl weitere Fälle von solcher Pseudoplagiedrie auch außerhalb der Gruppe der Alkalihalogenide auffindbar sein werden[1]). Als erster Leitfaden zur Auffindung kann das optische Verhalten dienen. So wäre es lohnend, »enantiomorphe« Substanzen, von denen kein optisches Drehungsvermögen bekannt ist, auf Pseudoplagiedrie

1) Der Fall des Salmiaks erledigt sich wohl von selbst. Diesem kann das Caesiumchloridgitter zugeordnet werden. Über das angeblich pentagonikositetraedrische Cuprooxyd (Gitter kubisch-holoedrisch) müssen genauere Symmetrieuntersuchungen erst abgewartet werden.

zu untersuchen. Tatsächlich finden sich hierunter mehrere einfache Körper, deren Gitter man sich schwer unsymmetrisch vorstellen kann, um nur die wichtigsten zu nennen: Die Nitrate des Bariums, Strontiums und Bleis[1]), kubisch (pentagondodekaedrisch, nachweislich optisch nicht drehend), das gewöhnliche Silbernitrat, rhombisch, und auch z. B. ein Salmiak, $CH_3NH_2 \cdot HJ$, tetragonal. Die weitere Verfolgung dieser Fälle wird vielleicht die Erkenntnis bringen, daß wirkliche Enantiomorphie des Kristalles immer mit einem stärkeren oder schwächeren optischen Drehungsvermögen verknüpft ist.

Herrn Prof. K. F. Herzfeld bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die mir jederzeit gewährte Hilfe zum größten Dank verpflichtet.

Fernerhin danke ich ergebenst Herrn Prof. Dr. K. Fajans für sein dauerndes Interesse am Fortgang der Arbeit, Herrn Prof. Dr. H. Steinmetz für die freundliche Überlassung eines Mikrophotoapparates.

München, Chem. Lab. d. Bayer. Akad. d. Wiss.
Phys.-Chem. Abteilg.

Eingegangen den 26. März 1926.

1) Einseitigkeit der Enantiomorphie ist hier in der Literatur verzeichnet. L. Wulff, Zeitschr. f. Krist. 4, 122 (1879).

XVII. Die Kristallstruktur des Calciumcarbides.

Von

U. Dehlinger und **R. Glocker** in Stuttgart

(Mit 5 Textfiguren.)

Anläßlich einer Untersuchung des Calciumcyanamides und ähnlicher Verbindungen, über die später berichtet werden wird, wurde die Struktur des in chemischer Hinsicht verwandten Calciumcarbides (CaC_2) bestimmt.

Das Material[1]) war in bekannter Weise im elektrischen Ofen durch Zusammenschmelzen von Kohle und Kalk hergestellt worden. Durch Zerschlagen konnten daraus kleine schwärzliche Einkristalle ausgesondert werden, die deutlich kubischen Habitus zeigten und nach der Würfelebene spaltbar waren. Die Drehkristallaufnahmen ließen allerdings an der faserigen Aufspaltung der Reflexe erkennen, daß diese Kristalle ziemlich inhomogen waren. Ebensowenig konnten gute Laueaufnahmen erhalten werden. Zwischen den Korngrenzen der Carbidkristalle befanden sich Reste von CaO; wegen der Zersetzlichkeit an der Luft wurden die Kristalle über die Dauer der Röntgenaufnahme mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen.

Zunächst wurden an pulverisiertem Material Debyeaufnahmen mit Kupferstrahlung gemacht. Die auftretenden Linien sind in Tab. 1 enthalten; sie lassen sich sämtlich in eine quadratische Form mit einer einzigen Konstanten einordnen, was die Zugehörigkeit zum kubischen System beweist. Mit Hilfe der schwach auf den Filmen auftretenden CaO-Linien konnte die Absorptionskorrektion ermittelt und die wahren Werte von $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ bestimmt werden.

Unter Benutzung des Daveyschen Wertes[2]) $a_w = 4{,}79$ Å für CaO ergibt sich für die Kantenlänge des Elementarwürfels von CaC_2

$$a_w = 5{,}73 \pm 0{,}01$$

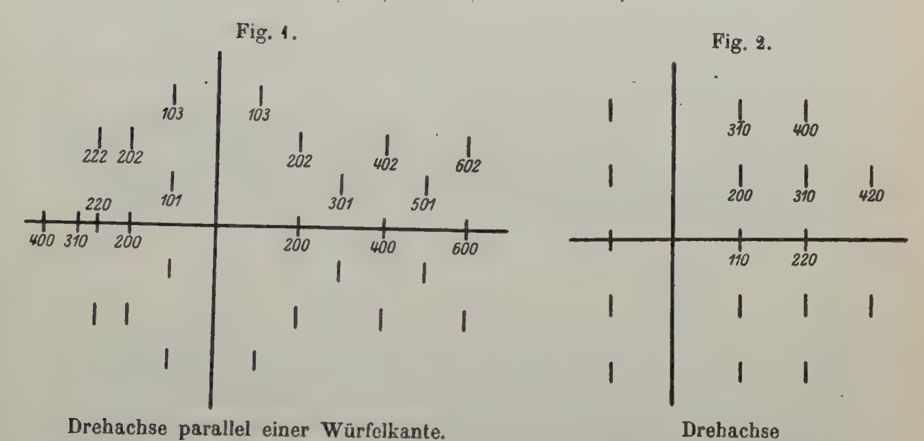
---

[1]) Für die Überlassung des Materiales sind wir Herrn Prof. Grube und Herrn Dr. Motz, sowie den Carbidwerken Dr. A. Wacker in München zu Dank verpflichtet.

[2]) Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 301.

Tabelle 1.

Indizes	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ beobachtet	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berechnet
1 1 1	0,057	0,054
2 0 0	0,072	0,072
2 1 1	0,107	0,107
2 2 0	0,141	0,143
2 2 1	0,160	0,161
3 1 0	0,180	0,181
3 1 1	0,194	0,198
2 2 2	0,214	0,215
3 2 1	0,250	0,251
4 0 0	0,288	0,287
3 3 0	0,324	0,323
3 3 1	0,342	0,341
4 2 0	0,360	0,359
4 2 1	0,379	0,378
3 3 2	0,396	0,395
4 2 2	0,436	0,434
5 1 0	0,464	0,468
3 3 3	0,484	0,485



Drehachse parallel einer Würfelkante.

Drehachse parallel einer Geraden [1$\bar{1}$0].

Zur Sicherstellung der Indizierung und zur Ermittlung der Netzebenenabstände von (100), (110) und (111) wurden Drehkristallaufnahmen (Fig. 1 und 2)[1]) mit verschiedenen Drehachsen hergestellt und die Schichtlinienabstände ausgemessen. Es ergibt sich

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}} \text{ wobei } d_{100} = \tfrac{1}{2} a_w \text{ ist.}$$

1) Da es nicht möglich war, Kristalle unter 2 mm Seitenlänge zu benutzen, mußten sie so eingestellt werden, daß der einfallende Strahl sie einseitig streifte. Daher rührt es, daß die Drehkristallaufnahmen bei einer Schwenkung von 45° nicht auf beiden Seiten dieselben Punkte zeigen.

Die Zahl der Moleküle im Elementarwürfel berechnet sich aus der Dichte[1])

$$\sigma = 2{,}22 \text{ zu } \qquad n = 3{,}97, \text{ also } 4.$$

Hiermit sind nach Niggli[2]) nur die Raumgruppen

$$T^4, \; T_h^2, \; O^2, \; O_h^4$$

verträglich. Die durch die Pyritstruktur FeS_2 nahegelegte Raumgruppe T_h^6 ist somit ausgeschlossen. Da die beiden Ca-Atome von vornherein ebensogut strukturell gleichwertig wie ungleichwertig sein können, sind die vier- und die achtzähligen Lagen bei der Strukurermittlung in Betracht zu ziehen.

Die Raumgruppe T^4, welche nur vierzählige Lagen mit einem Freiheitsgrad und keine achtzähligen Lagen enthält, ist auszuschließen, da die Linien $(hk0)$, wobei h gerade, k ungerade, ist, auf den Aufnahmen sämtlich fehlen, was durch irgendeinen speziellen Wert des Parameters nicht verursacht sein kann.

Die Raumgruppen T_h^2, O^2, O_h^4 haben zwei je vierzählige Lagen ohne Freiheitsgrad, sowie achtzählige Lagen mit einem Freiheitsgrad.

Die Möglichkeit, daß die beiden C-Atome strukturell verschieden zu werten sind, ist also ausgeschlossen.

In bezug auf die Anordnung zweier verschiedenartiger Atome in einer vierzähligen und einer achtzähligen Lage ergeben die drei Raumgruppen für die Koordinaten der Basisatome[3]) die gleichen Werte, nämlich

für Ca

$$(\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4},\; \tfrac{1}{4}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{3}{4},\; \tfrac{3}{4}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{4},\; \tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{3}{4})$$

für C

$$p\,p\,p,\; p\,\bar{p}\,\bar{p},\; \bar{p}\,\bar{p}\,p,\; \bar{p}\,p\,\bar{p}$$

$$\bar{p}+\tfrac{1}{2}\,\bar{p}+\tfrac{1}{2}\,\bar{p}+\tfrac{1}{2},\; \bar{p}+\tfrac{1}{2}\,p+\tfrac{1}{2}\,p+\tfrac{1}{2},\; p+\tfrac{1}{2}\,p+\tfrac{1}{2}\,p+\tfrac{1}{2},\; p+\tfrac{1}{2}\,\bar{p}+\tfrac{1}{2}\,p+\tfrac{1}{2},$$

wobei p noch alle Werte zwischen 0 und $\pm\frac{1}{4}$ annehmen kann.[4])

Für die Bestimmung des Parameters p wurden zunächst die Linien des Debyefilms herangezogen, welche Abbeugungswinkel ϑ von ungefähr 90° haben. Nach der Berechnung von Laue[5]) ist nämlich der Lorentzfaktor für Debyeaufnahmen proportional mit $\frac{1}{\sin \vartheta/_2 \cos \vartheta/_2}$ und hat für $\vartheta/_2 = 45^\circ$ ein Minimum, so daß für benachbarte Winkelwerte die Änderung des Lorentzfaktors und sein Einfluß auf die Intensität sehr gering ist.

1) Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab. 5. Aufl.

2) Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig 1919.

3) Bei Verdopplung der Kantenlänge a_w ergibt sich die Raumgruppe O_h^8, welche für die 32- und 64-zähligen Lagen dieselbe Struktur liefert, wie T_h^2, O^2, O_h^4 für die 4- und 8-zähligen Lagen.

4) Für p und $\frac{1}{2} - p$ ergeben sich gleiche Strukturen.

5) Laue, Zeitschr. f. Krist. **64** (1926).

Für den Strukturfaktor ergibt sich folgender Ausdruck

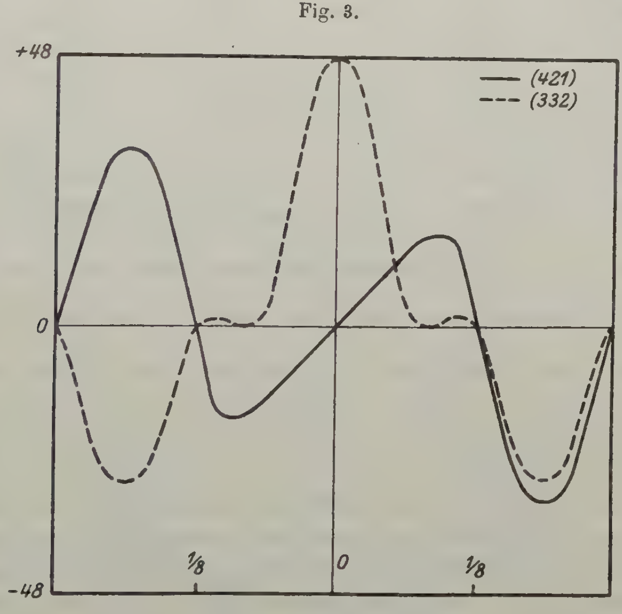
$$\Sigma = (-1)^k \cdot 4\,Ca + 8\,C \cos 2\pi p h \cos 2\pi p k \cos 2\pi p l, \text{ wenn } \quad h + k + l = 2k \qquad k = 0, 1, 2, 3 \ldots$$

$$\Sigma = 4\,Ca\,e^{\frac{2\pi i(h+k+l)}{4}} - 8\,i\,C \sin 2\pi p h \sin 2\pi p k \sin \pi p l, \text{ wenn } \quad h + k + l = 2k + 1.$$

Sind die Indizes gemischt, so kommt das Glied für *Ca* in Wegfall.

Ein Vergleich der nur von *C*-Atomen herrührenden Linien (421) und (332), welche unmittelbar benachbart sind, zeigt, daß Σ für (421) groß,

Fig. 3.



für (332) sehr klein sein muß. Aus Fig. 3 ergibt sich für die möglichen Werte von p je ein enges Intervall in der Umgebung von

$$\pm \frac{1}{10}.$$

Nimmt man die Linien hinzu, welche dem Zusammenwirken von *Ca*- und *C*-Atomen ihre Entstehung verdanken, so ergibt sich als bester Wert

$$p = \frac{-1}{10}.$$

Für die Linien in der Nähe von $\vartheta = 90^\circ$, ist die berechnete und die beobachtete Intensität in Tab. 2 gegenübergestellt. Mit Rücksicht auf die noch offene Frage, ob die Linienintensität proportional mit $/\Sigma/$

oder mit $/\Sigma/^2$ anzusetzen ist, sowie im Hinblick auf den unbekannten Verlauf der atomaren Streufunktion und des Debeyschen Wärmefaktors, wurde von einer Photometrierung der Linien abgesehen und nur schätzungsweise die Intensitätsfolge der Schwärzungen benachbarter Linien mit dem Auge festgestellt.

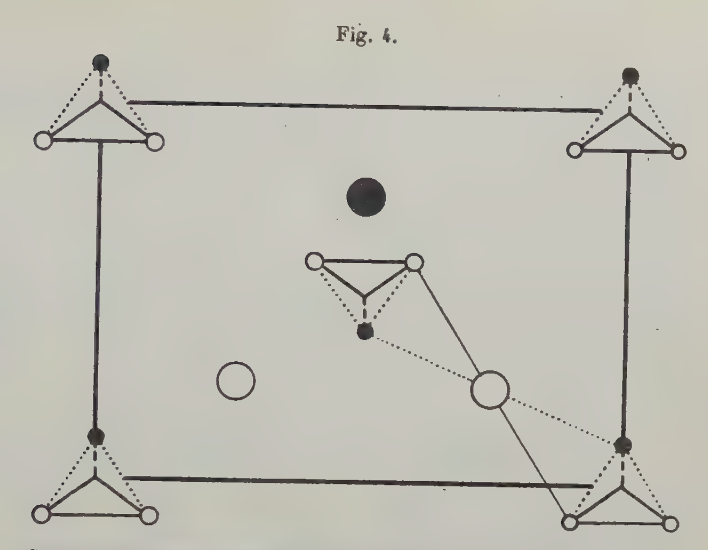
Tabelle 2.

Indizes	beob. Intensität	Flächenzahl N	Strukturfaktor Σ	berechn. Intensität $N \times \Sigma$
400	2	6	40	10
300 + CaO	1	12	4	2
331	3	24	54	54
420	10	24	92	92
421	2	48	16	32
332 + β	1	24	1	1
422	4	24	75	75
510	2	24	39	39
333	3	8	120	40

Man sieht, daß die Intensitätsfolge sämtlicher Linien durch das Produkt Flächenzahl $\times$ Strukturfaktor richtig wiedergegeben wird, wenn $p = \frac{-1}{10}$ gesetzt wird. Für andere Werte von p ist dies, wie die Durchrechnung zeigt, nicht der Fall. Auch alle übrigen Linien des Films stehen nicht im Widerspruch mit dem Strukturfaktor für $p = \frac{-1}{10}$. Bei der Berechnung wurde $C = 6$, $Ca = 20$ gesetzt, also angenommen, daß die Atome ungeladen sind. Da die Intensitätsvergleichung nur eine mehr qualitative ist, so kann die Möglichkeit eines Ionisierungszustandes auf Grund der Röntgenaufnahme nicht unbedingt ausgeschlossen werden. Das Vorhandensein ionisierter Atome würde jedoch in bezug auf die strukturelle Anordnung der Atome keine Änderung zur Folge haben.

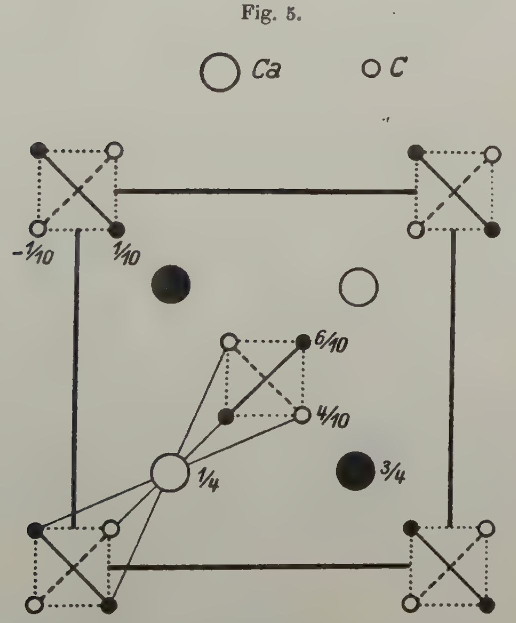
Die für das Calciumcarbid ermittelte Struktur kann nun folgendermaßen beschrieben werden: Je vier C-Atome sind nach Art eines Tetraeders angeordnet. Die Schwerpunkte solcher C-Tetraeder bilden ein körperzentriertes Gitter, während die Ca-Atome ein flächenzentriertes Gitter bilden, das in Richtung der Würfelraumdiagonale um $^1/_4$ gegenüber dem ersteren Gitter verschoben ist. Es ergibt sich also eine Cupritstruktur, bei der die Plätze der Cu-Atome von den Ca-Atomen, die Plätze der O-Atome vom Schwerpunkt eines aus vier C-Atomen bestehenden Tetraeders eingenommen werden. In Fig. 4 ist die Projektion auf eine Rhombendodekaederebene, in Fig. 5 die auf eine Würfelebene gezeichnet. Das

Fig. 4.



Sämtliche ausgezogenen Linien, ebenso die nicht gefüllten Kreise liegen in derselben Ebene $(110)_0$.

Fig. 5.



Die beigeschriebenen Zahlen geben die Höhe über der Würfelebene $(100)_0$ an.

Tetraeder in der Mitte des Würfels ist um 90° gegen die Tetraeder an den Würfelecken verdreht. Die von *Ca*-Atomen besetzten Gitterpunkte sind Symmetriezentren; jedes *Ca*-Atom ist von 6 gleich weit entfernten *C*-Atomen umgeben. Wie aus der Struktur hervorgeht, ist Calciumcarbid im kristallinen Zustand polymerisiert derart, daß ihm die Formel $(Ca\,C_2)_2$ zuzuschreiben ist.

Der kürzeste Abstand zwischen zwei *C*-Atomen ist 1,62 Å, zwischen zwei *Ca*-Atomen 4,05 Å und zwischen einem *C*- und einem *Ca*-Atom 2,93 Å, während sich nach Goldschmidt[1]) für die Abstände neutraler Atome 1,54 Å bzw. 2,98 Å bzw. 4,42 Å ergeben. Der größte Unterschied zwischen Berechnung und Beobachtung tritt beim Abstand zweier *Ca*-Atome auf; diese Größe ist aber vor allen anderen mit dem geringsten Versuchsfehler behaftet, weil sie vom Wert des Parameters p unabhängig ist.

Röntgenlaboratorium an der Techn. Hochschule.

Eingegangen am 17. Juli 1926.

1) V. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VII. Oslo 1926.

XVIII. Die Struktureinheit und Raumgruppensymmetrie von β-Aluminiumoxyd.

Von

S. B. Hendricks und Linus Pauling[1].

Beitrag vom Gates Chemical Laboratory California Institute of Technology, No. 104.

Es sind bis jetzt drei Formen des Aluminiumoxyds, Al_2O_3, bekannt. Unter diesen ist jedoch bloß eine Form, die rhomboedrische, in der Natur als Korund, Rubin und Saphir vorkommend, strukturell vollständig untersucht worden[2]. Über die kubische Form[3], γ-Aluminiumoxyd, wurde erst kürzlich berichtet, doch ist man über die Struktur derselben noch nicht im Klaren. β-Aluminiumoxyd wurde zuerst von Rankin und Merwin[4] hergestellt, die es als feste Phase im Laufe einer Untersuchung des Systems CaO-MgO-Al_2O_3 isolierten. Sie berichteten, daß es sechseckige Kristalle bilde, die gewöhnlich als miteinander verwachsene Basisplatte erkennbar sind. Die Dichte einer Probe wurde von H. S. Washington zu 3,30 festgestellt.

Anläßlich unserer Untersuchung der Struktur von Korund fanden wir, daß das Basispinakoid von β-Aluminiumoxyd eine sehr große Gitterkonstante hat, etwa 11,25 Å. Der Wunsch dieses zu erklären veranlaßte uns, die Untersuchung der Struktur des Kristalles mit Röntgenstrahlen vorzunehmen. Seiner komplizierten Beschaffenheit wegen war es uns nicht möglich, die vollständige Atomgruppierung festzustellen; die hierin beschriebene Untersuchung führte jedoch zu der Feststellung der Struktureinheit und der möglichen Raumgruppen.

Zu besonderem Dank verpflichtet sind wir Professor A. A. Noyes für finanzielle Hilfe, die ihm durch eine Bewilligung der Carnegie Institution of Washington ermöglicht wurde. Ferner danken wir Dr. A. A. Klein, von der Norton Company, Worcester, Mass., für einige Kristalle von β-Aluminiumoxyd, und Herrn Robert Dalton für die chemische Analyse einer Probe.

---

1) National Research Fellow in Chemistry.

2) Pauling und Hendricks, Journ. Amer. Chem. Soc., **47**, 781 (1925).

3) Ulrich, Norsk Geologisk Tidsskrift, **8**, 115 (1925).

4) Rankin und Merwin, Diese Zeitschrift, **88**, 568 (1916).

Die experimentellen Methoden.

Spektral- und Laueaufnahmen wurden beide in dieser Untersuchung benützt. Die Spektralaufnahmen wurden durch Reflexion der K-Strahlung von Molybdän an Ebenen eines schwingenden Kristalls vorgenommen. Die dazu benützte Apparatur ist von Dr. R. G. Dickinson entworfen und von Wyckoff[1]) beschrieben worden. Die Röntgenstrahlung wurde von einer wassergekühlten und mit einer Molybdänscheibe versehenen Coolidge Röhre erzielt, betrieben mit einem Strom von zirka 20 ma., und einer Expositionsdauer von einer Stunde. Was die Ebene (00,1) betrifft, so wurde die Strahlung von einer entwickelten Fläche von 1 cm Kantenlänge reflektiert, und von der Ebene (11,0) wurde die Strahlung während des Durchgangs durch eine Spaltschicht von ungefähr 0,4 mm Dicke reflektiert.

Die Laueaufnahmen wurden an einer Spaltschicht erzielt, mittelst allgemeiner Strahlung einer Wolframscheibe der Coolidge Röhre, betrieben bei maximaler Spannung von 52 kv, entsprechend einer kurzwelligen Grenze von ungefähr 0,24 Å. Um den Ebenen, welche die Laueflecken erzeugen, Indizes anzuweisen, wurden gnonomische Projektionen der Aufnahmen gemacht[2]). Der Abstand zwischen Kristall und photographischer Platte betrug 5 cm.

Die Struktureinheit.

Die Spektralangaben in der Tabelle 1 führen zu Werten von 2,795 Å und 11,27 Å für $d/_n$ für (11,0) bzw. (00,1). Für letzteren kann mittels spektrographischen Messungen im Vakuum[3]) ein genauerer Wert erhalten werden, nämlich: 11,240 Å für die K-α-Linie von Kupfer in der zweiten scheinbaren Ordnung und 11,225 Å für die L-α-Linie von Silber in der ersten Ordnung. Die Resultate, ausgelegt nach der Weise Siegbahns[4]), der Ewalds[5]) Theorie anwendet, entsprechen dem Werte 11,207 Å für $d/_n$ für (00,1).

Die Angaben für Laueaufnahmen sind in der Tabelle 2 wiedergegeben. Nachdem wir den Laueflecken Indizes angewiesen, und die Werte von $n\lambda$ berechnet hatten, fanden wir, daß eine große Anzahl der Flecken λ-Werte erforderte von weniger als 0,24 Å. Diese Einheit ist demgemäß nicht im Stande die experimentellen Beobachtungen zu erklären. Ferner

1) R. W. G. Wyckoff, »The Structure of Crystals«, The Chemical Catalog Co., New York, **1924**, p. 163.

2) Ebenda S. 123.

3) Pauling und Björkeson, Proc. Nat. Acad. Sci. **11**, 445 (1925).

4) Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Springer, Berlin, **1924**, 26.

5) Ewald, Zeitschr. f. Physik, **30**, 1 (1924).

Tabelle 1.

Spektral-Daten von Al_2O_3					
(H. I. L)	Ordnung	Linien (a)	Θ	$\frac{d_{hkl}}{n}$	Beobachtete Intensität (b)
(11,0)	n	$Mo\,K\alpha$	7° 15,5′	2,810	m
		β	6 27	2,810	s
	2n	α_2	14 46	2,795	m
		α_1	14 36	2,798	st
		β	13 1,5	2,795	s
		γ	12 46	2,798	s. s
(00,1)	n	α	1 42,5	11,47	s. st
		β	1 34,5	11,91	st
	2n	α	3 38	11,21	s. st
		β	3 12,5	11,27	st
	3n	α	5 24	11,29	s
		β	4 48,5	11,27	s. s
	4n	α	7 12	11,33	st
		β	6 23	11,36	m
	5n	α	9 2	11,28	st
		β	8 2,5	11,30	m
	6n	α	10 53	11,26	s
		β	9 39	11,29	s. s
	7n	α_2	12 47	11,27	m
		α_1	12 41,5	11,27	st
		β	11 19	11,26	s
	8n	α	14 36	11,26	s
	9n	α_2	16 30	11,28	m
		α_1	16 23	11,26	s
	10n	α_2	18 24,5	11,28	s
		α_1	18 18,5	11,26	m

(a) $Mo\,K\alpha = 0{,}710$ Å; $\alpha_2 = Mo\,K\alpha_2$, $\lambda = 0{,}7120$ Å; $\alpha_1 = Mo\,K\alpha_1$, $\lambda = 0{,}7078$ Å; $\beta = Mo\,K\beta$, $\lambda = 0{,}6311$ Å; $\gamma = Mo\,K\gamma$, $\lambda = 0{,}6197$.

(b) s. st = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach; s. s = sehr schwach.

fand man, daß keine Einheit mit $c = 11{,}207$ Å eine Erklärung für die erzielten Laueaufnahmen geben kann, ebensowenig ein Parallelepiped mit $c = 22{,}414$ Å und mit einem Werte von a, der kleiner als 5,60 Å ist. Die Einheit mit $c = 22{,}414$ Å und $a = 5{,}60$ Å ist jedoch in völliger Übereinstimmung mit den experimentellen Angaben, und da nichts darauf hinweist, daß eine größere erforderlich ist, so wird diese Einheit als richtig angenommen. Alle Indizes, die in dieser Beschreibung benutzt sind, beziehen sich darauf.

Die berechnete Dichte, bei Annahme von $12\,Al_2O_3$ in der Einheit, beträgt 3,31 g per ccm, in guter Übereinstimmung mit dem direkt festgestellten Werte 3,30.

Tabelle 2.

Daten der Laueaufnahmen an Al_2O_3.
Mit dem Röntgenstrahlen-Bündel senkrecht zu (00,1).

(H I. L)	$d_{(H I. L)}$	$n\lambda$	Beobachtete Intensität
20,1	2,390 Å	0,28 Å	0,05
03,1	1,636	,33	,12
30,2	1,625	,43	,08
22,2	1,390	,26	8,00
31,2	1,319	,47	0,25
40,3	1,181	,35	,40
32,3	1,100	,36	,05
32,2	1,092	,45	,20
33,4	0,916	,41	,50
42,3	,906	,34	,25
		,33	,04
42,5	,891	,46	,20
60,5	,790	,36	,02
60,7	,778	,48	2,00
61,7	,716	,40	0,10
62,7	,669	,35	,08
64,9	,544	,29	,03

Für diese Laueaufnahme wurden die Kristalle um 10° gedreht.

30,1	1,636	0,34	0
14,2	1,050	,31	0,2
50,4	,953	,48	1,6
33,4	,915	,45	0,05
44,5	,694	,30	,00
44,6	,692	,37	,06
45,9	,637	,46	,06
63,5	,616	,25	,40
		,26	,45
63,7	,611	,34	,25
63,8	,606	,39	,30
63,10	,600	,47	,45
55,7	,547	,28	,00
90,8	,538	,29	,45
55,11	,538	,42	,00
66,10	,454	,28	3,00
66,11	,452	,30	0,00
66,13	,449	,36	,00
66,14	,445	,38	1,30
39,10	,437	,26	0,05
39,11	,431	,28	,40
96,14	,360	,24	,28
11,4,16	,348	,26	,25

Das Achsenverhältnis, wie es sich aus den Lagen der Flecken auf den Laueaufnahmen feststellen ließ, stimmt mit dem durch Spektralmessungen festgestellten völlig überein.

Die möglichen Raumgruppen.

Eine Laueaufnahme, vorgenommen mit dem einfallenden Röntgenstrahlenbündel senkrecht zur Ebene (00,1), zeigte eine sechszählige Achse und sechs Symmetrieebenen. Der Kristall ist demgemäß isomorph mit einer der Punktgruppen D_{3h}, C_{6v}, D_6 oder D_{6h}. Von den Raumgruppen, welche diesen Angaben entsprechen, stimmt eine große Anzahl mit den experimentellen Angaben nicht überein. Die beobachteten Reflexionen erster Ordnung der Ebenen (20,1), (40,3), (60,5), usw. auf Laueaufnahmen schließen Raumgruppen D_{3h}^2, C_{6v}^2, C_{6v}^3, D_{6h}^2 und D_{6h}^3 aus, denn keine auf eine dieser Raumgruppen begründete Atomanordnung ist im Stande Reflexionen erster Ordnung von Ebenen $(h0l)$, mit l ungerade, zu geben[1]. Ferner erlauben D_6^2 und D_6^3 Reflexionen von (00,1) nur in der sechsten, zwölften, usw. Ordnungen, und D_6^5 nur in der dritten, sechsten, neunten, usw. Die Angaben in der Tabelle 1 schließen diese Raumgruppen aus. Von den übrigen Raumgruppen D_{3h}^1, D_{3h}^3, C_{6v}^1, D_6^6, D_{6h}^1, D_{6v}^1, D_{3h}^4, C_{6v}^4 und D_{6h}^4, gestatten nur die ersten sechs Reflexionen von Ebenen (hhl), mit l ungerade. Obwohl eine sehr große Anzahl solcher Ebenen sich in Lagen befand, die für Reflexionen günstig sind, wurden dennoch keine derartigen Reflexionen in den Laue- und Spektralaufnahmen vorgefunden. Diese sechs Raumgruppen brauchen somit nicht weiter in Betracht gezogen zu werden, denn bei einer Atomanordnung von $12\,Al_2O_3$, die auf Grund einer von diesen Raumgruppen abgeleitet ist, wäre es höchst schwierig, das Nichtvorhandensein der Reflexionen zu erklären. Die übrigen drei Raumgruppen D_{3h}^4, C_{6v}^4 und D_{6h}^4 stimmen völlig mit den beobachteten Angaben überein.

Es ist nicht möglich durch röntgenometrische Methoden zu bestimmen, welche von diesen Raumgruppen β-Aluminiumoxyd zugeteilt werden muß außer durch eine eingehende Berücksichtigung aller möglichen Atomanordnungen, sowie Vergleich der berechneten Strukturfaktoren mit den beobachteten Reflexionsintensitäten. Ein solches Vorgehen ist jedoch zurzeit nicht ratsam wegen den vielen Anordnungen, mit denen man rechnen muß, jede mit mehreren beliebigen Parametern. Man könnte schließlich eine Wahl treffen unter den drei möglichen Raumgruppen durch Berücksichtigung der äußeren Symmetrie, welche die Kristalle zeigen, doch ist an ihnen bis jetzt noch keine sorgfältige morphologische Untersuchung

---

1) Astbury und Yardley, Phil. Trans. Roy. Soc. **224 A**, 221 (1924).

ausgeführt worden. Wenn eine derartige Untersuchung später zur Punktgruppe D_{6h} führt, so wird dem β-Aluminiumoxyd die Raumgruppe D_{6h}^4 zugeteilt werden müssen.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung der hexagonalen Kristalle von β-Aluminiumoxyd mit Laue- und Spektralröntgenaufnahmen hat erwiesen, daß die hexagonale Struktureinheit $a = 5{,}60$ Å hat, und $c = 22{,}414$ Å. Sie enthält $12\,Al_2O_3$. Die Dichte, nach diesen Angaben berechnet, beträgt 3,31 g per ccm, in guter Übereinstimmung mit dem unmittelbar festgestellten Wert 3,30.

Die Angaben zeigen ferner, daß der Kristall die Symmetrie der Raumgruppen D_{3h}^4, C_{6v}^4, oder D_{6h}^4 hat. Eine morphologische Feststellung der Punktgruppensymmetrie des Kristalls kann über diese drei Gruppen entscheiden.

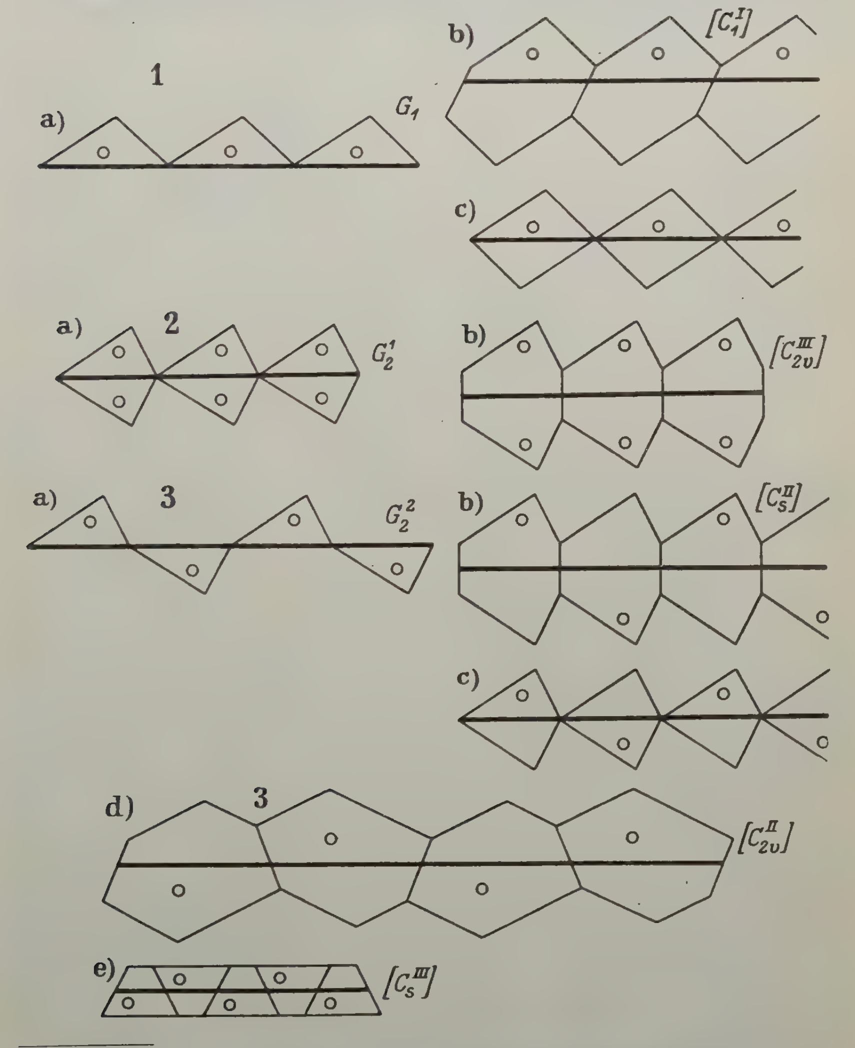
Die Atomanordnung konnte nicht festgestellt werden.

Eingegangen den 21. Juni 1926.

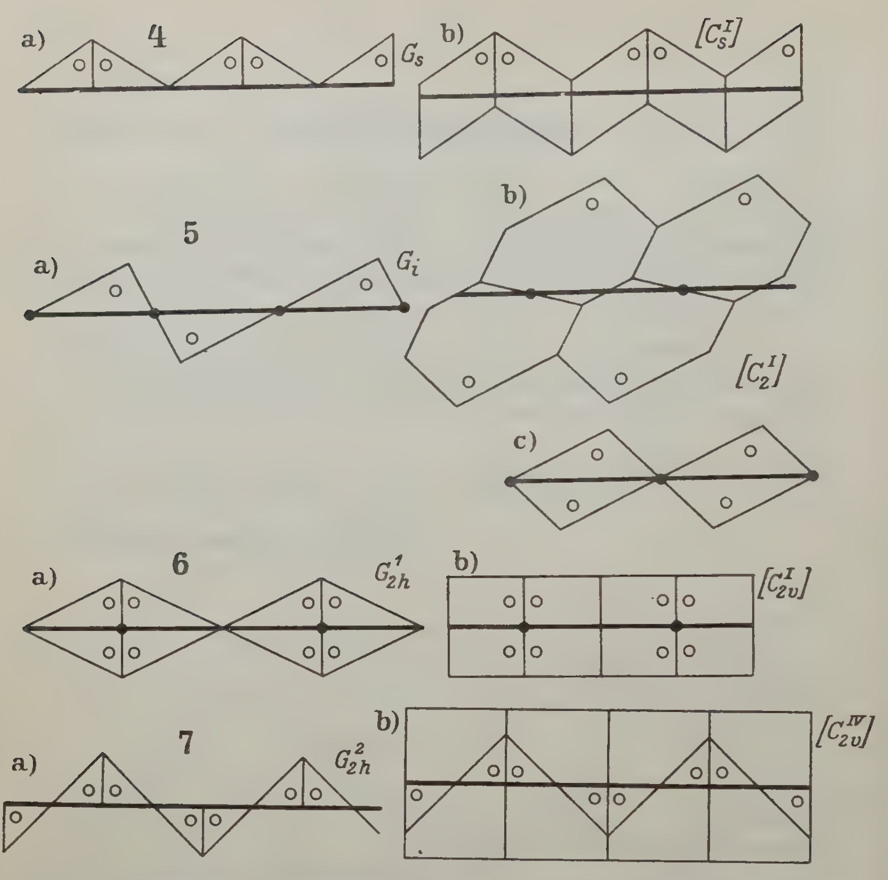
XIX. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

1. F. Haag (Stuttgart): **Borten und Bänder.** (Mit 7 Figuren.)

In seiner Arbeit über Bordürenmuster hat Niggli[1]) streng bewiesen, »daß es sieben verschiedene Struktursymmetrien einer Bordüre (Band, Fries) gibt«.



1) P. Niggli, Die regelmäßige Punktverteilung längs einer Geraden in einer Ebene (Symmetrie von Bordürenmuster), diese Zeitschr. **63**, 255 (1926).



Der von ihm aufgestellte Grundsatz, daß jeder Deckoperation eine Koordinatentransformation entspricht, bewährt sich in der Ebene wie früher im Raum. Jetzt kommen nur solche Operationen in Betracht, bei denen die Gerade, um welche die Systempunkte regelmäßig angeordnet sind, mit sich selbst zur Deckung gebracht wird. Auf S. 270 sind a. a. O. die sieben Bordüren abgebildet, wobei die Punkte von einfachsten krummen Linien umrandet sind.

Diese sind in den Figuren »a« der Tafel in gebrochene Strecken verwandelt und mit den von Niggli gewählten Bezeichnungen versehen. Unter den auf diese Weise erhaltenen Borten stellt nur G_2^1 (Nr. 2) einen bandförmigen Ausschnitt einer regelmäßigen Planteilung $[C_{2v}^{III}]$ dar. Derartige Ausschnitte (Bänder) sind in der rechten Hälfte der Figurentafel abgebildet und mit den in Klammern gesetzten systematischen Bezeichnungen versehen worden. Die beiden letzten Systeme $[C_{2v}^{II}]$ und $[C_s^{III}]$ ergeben Bänder mit den Symmetriebedingungen der Borte 3 (G_2^2). Im übrigen zeigt sich, daß die Borten in eigentümlicher Weise zu ergänzen sind, wenn sie zum Aufbau von regelmäßigen Planteilungen verwendet werden sollen.

Eingegangen den 7. Juli 1926.

2. Felix Machatschki (Graz): **Kristallform und optisches Verhalten einiger organischer Verbindungen, II.** (Mit 3 Textfiguren.)

1. Bromamyrenon $C_{30}H_{45}OBr$.

Der Körper wurde von Dr. Rolett (Chemisches Institut der Universität Graz) dargestellt[1]).

Zur kristallographischen und optischen Untersuchung stand eine kleine Gruppe von acht 1—2 mm hohen, prismatischen Kristallen zur Verfügung. Zwei von den farblosen Kristallen wiesen gut ausgebildete Köpfe auf, einer war, da seitlich mit den anderen verwachsen, ringsum ausgebildet.

Kristallklasse: Triklin-pinakoidal.

Kristallographische Konstanten: $\alpha = 95^\circ 44'$, $\beta = 101^\circ 46'$, $\gamma = 93^\circ 32'$.

$$a:b:c = 0{,}5622:1:0{,}6244.$$

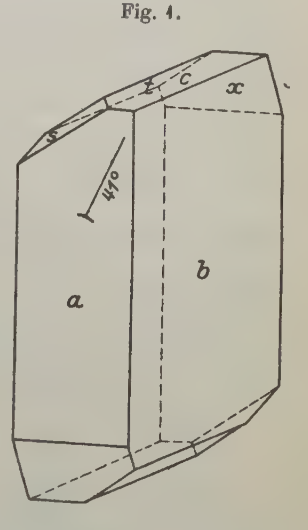
Beobachtete Formen (Fig. 1):
$a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $x\{\bar{1}01\}$, $t\{0\bar{1}1\}$, $s\{1\bar{5}5\}$.

Die Flächen der letzteren Form waren nicht eben, sondern gerundet, ihre Signale waren daher nur angedeutet.

Den berechneten Konstanten liegen folgende gemessenen und berechneten Winkelwerte zugrunde:

	Gemessen	Berechnet
$b:a' = (010):(\bar{1}00)$	94° 50′*	—
$b':t = (0\bar{1}0):(0\bar{1}1)$	63 23*	—
$t:c = (0\bar{1}1):(001)$	31 8	31° 13′
$c:b = (001):(010)$	83 26	83 24
$a:c = (100):(001)$	77 50	77 47
$a':x = (\bar{1}00):(\bar{1}01)$	47 31*	—
$t:a = (0\bar{1}1):(100)$	81 43*	—
$s:a = (1\bar{5}5):(100)$	zirka 71	70° 52′
$b:x = (0\bar{1}0):(\bar{1}01)$	89 10	89 6
$x:t = (\bar{1}01):(0\bar{1}1)$	59 16*	—

Fig. 1.



Optisches Verhalten: Auf $a\{100\}$ tritt eine Achse mit einer scheinbaren Neigung von 33° gegen die Normale auf diese Fläche aus. Der Hyperbelbalken ist ziemlich gestreckt, daher der Achsenwinkel groß. Die spitze positive Bisektrix tritt zwischen $\{001\}$ und $\{010\}$ aus. Die Achsenebene steht fast senkrecht auf $a\{100\}$ und ihre Spur auf $a\{100\}$ bildet mit der Kante a/b einen Winkel von 41° (s. Fig. 1).

Die Dispersion ist an der Farbenverteilung in den isochromatischen Kurven des Achsenbildes deutlich erkennbar. Außerdem ist merkbare Dispersion des Achsenwinkels zu beobachten und zwar ist $\varrho > v$.

Eine Bestimmung des Achsenwinkels wie der Licht- und Doppelbrechung stößt auf Schwierigkeiten, da die Kristalle in den in Betracht kommenden Einbettungsflüssigkeiten, selbst im Kanadabalsam, leicht löslich sind. Durch Vergleich mit Zuckerpräparaten gleicher Dicke ergibt sich für die Doppelbrechung ungefähr: $\gamma - \alpha = 0{,}03$.

---

1) Monatsh. d. Chemie 1926.

2. Olivilalkoholat.

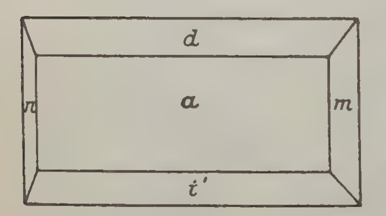
Die Summenformel dieses Körpers steht noch nicht ganz sicher fest. Nach Körner-Vanzetti entspricht seine Zusammensetzung der Formel $C_{22}H_{30}O_8$ (einschließlich eines Kristallalkohols), bzw. $C_{20}H_{24}O_7 + C_2H_5 \cdot OH$.

Die gemessenen Kristalle wurden von Prof. Reinitzer (Botanisches Institut der Technischen Hochschule in Graz), dem ich auch die obigen Angaben über die Zusammensetzung verdanke, gewonnen.

Kristallklasse: Triklin-pinakoidal (mit großer Annäherung an rhombische Verhältnisse).

Kristallographische Konstanten: $\alpha = 89^\circ 38'$, $\beta = 90^\circ 36'$, $\gamma = 90^\circ 14'$, $a : b : c = 1{,}0546 : 1 : 1{,}2909$.

Fig. 2.



Die farblosen, stets tafelig nach dem vorderen Pinakoid entwickelten Kristalle (Fig. 2) waren zumeist nach der Y-Achse stark gestreckt und in solcher Gestalt fast parallel zu Büscheln verwachsen.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{120\}$, $n\{1\bar{2}0\}$, $t\{\bar{1}02\}$, $d\{102\}$; weiters mit kleinen schlecht ausgebildeten Flächen: $s\{011\}$, $r\{0\bar{1}1\}$ und $p\{\bar{1}\bar{1}1\}$.

Einen einzeln entwickelten, pseudorhombisch ausgebildeten Kristall mit den Hauptformen gibt Fig. 2 wieder.

Kristallwinkel:

	Gemessen	Berechnet
$a' : m' = (\bar{1}00) : (\bar{1}\bar{2}0)$	64° 28′*	—
$a' : d' = (\bar{1}00) : (\bar{1}0\bar{2})$	58 6*	—
$t : d = (\bar{1}02) : (102)$	63 3	62° 55′
$m' : n' = (\bar{1}\bar{2}0) : (1\bar{2}0)$	50 42*	—
$m' : t = (\bar{1}\bar{2}0) : (\bar{1}02)$	76 52*	—
$a' : t = (\bar{1}00) : (\bar{1}02)$	58 59*	—
$n' : a = (1\bar{2}0) : (100)$	64 41	64° 50′
$m' : d' = (\bar{1}\bar{2}0) : (\bar{1}0\bar{2})$	77 11	77 8
$m' : r = (\bar{1}\bar{2}0) : (0\bar{1}1)$	zirka 44	44 29
$m' : d = (\bar{1}\bar{2}0) : (102)$	102 40	102 52
$t' : s' = (10\bar{2}) : (0\bar{1}\bar{1})$	zirka 60	58 52
$m' : p = (\bar{1}\bar{2}0) : (\bar{1}\bar{1}1)$	zirka 33	33 51
$t' : m' = (10\bar{2}) : (\bar{1}\bar{2}0)$	102 53	103 8
$a : b = (100) : (010)$	—	89 46
$a : c = (100) : (001)$	—	89 24
$b : c = (010) : (001)$	—	90 22

Optisches Verhalten: Blättchen, die auf dem vorderen Pinakoide aufliegen, zeigen nahezu gerade Auslöschung. Auf dieser Fläche ist weder der Austritt einer Achse noch einer Bisektrix zu beobachten. Die Achsenebene liegt somit annähernd parallel zum vorderen Pinakoide.

Lichtbrechung und Doppelbrechung sehr stark. Im vorderen Pinakoide fällt γ' mit der Richtung der Vertikalachse zusammen. γ' ist nahezu 1,64.

Mit Rücksicht darauf, daß sich die obigen, der Kristallberechnung zugrunde gelegten Winkelwerte an anderen, zur Kontrolle gemessenen Kristallen dieses Körpers mit geringen Abweichungen bestätigten, konnte für die Kristalle trotz der anscheinend geraden Auslöschung auf dem vorderen Pinakoide und der geringen Abweichung der Achsenwinkel von 90° nicht die rhombisch-bipyramidale, bzw. monoklin-prismatische Klasse angenommen werden.

3. β-Amyrinanisat $C_{38}H_{56}O_3$.

Die Kristalle dieses Körpers wurden von Privatdozent Dr. Dischendorfer[1]) (Technische Hochschule in Graz) aus Aceton erhalten. Sie sind ganz flach tafelig ausgebildet und vermutlich monoklin. An Flächen sind zu beobachten: Die gut entwickelten, rhombisch gestalteten Flächen des basischen Pinakoides und die ganz schmalen Flächen des Prismas *m*. Letztere geben nur schlechte Signale, daher sind genauere goniometrische Messungen nicht möglich. Die annähernd gemessenen Winkel sind folgende (Fig. 3):

Fig. 3.

$$c : m = \text{zirka } 87^\circ$$
$$m : m''' = \text{»} \; 121$$
$$c : m' = \text{»} \; 93 .$$

Daraus berechnet sich für β ein Wert von rund 96°.

Optisches Verhalten: Die Achsenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Auf $c\{001\}$ tritt die spitze positive Bisektrix aus, und zwar ist diese gegen die Normale auf $c\{001\}$ merklich nach rückwärts geneigt (siehe unten). Dispersion nicht zu beobachten.

Die Brechungsexponenten α' und β' konnten durch Einbetten in Mischungen von Bromnaphthalin und Oleum juniperinum ermittelt werden, obwohl die Kristalle in Bromnaphthalin sich langsam lösen.

Es ist:
$$\alpha' = 1{,}533$$
$$\beta = 1{,}552\,^{2)}$$
$$\gamma = \text{zirka } 1{,}67 \text{ (berechnet aus } \alpha', \beta \text{ und } V).$$

Die Doppelbrechung ist somit sehr stark und beträgt ungefähr: $\gamma - \alpha = 0{,}14$.

Der scheinbare Achsenwinkel ist: $2E = 75^\circ$. Daraus und aus dem Werte für β berechnet sich der wirkliche Achsenwinkel mit: $2V = 46^\circ 12'$.

Die scheinbare Neigung der positiven Bisektrix (c) zur Normalen auf $c\{001\}$ wurde mit 17° bestimmt. Daraus und aus β ergibt sich eine wirkliche Neigung von 11° und unter Berücksichtigung des oben angegebenen kristallographischen Achsenwinkels β für die Neigung $c : \mathfrak{c}$ der Wert von rund 5°.

Die Kristalle sind nach der Basis spaltbar.

Mineralogisches Institut der Universität Graz,
im Juli 1926.

Eingegangen den 19. Juli 1926.

1) Monatsh. d. Chemie **46**, 1925.

2) l. c., S. 405; infolge eines Druckfehlers ist dort α statt α' und β = 1,522 statt β = 1,552 angegeben.

8. Felix Machatschki (Graz): **Über die Beziehungen zwischen den Flächenwinkeln und Kennziffern der Flächen bestimmter Paare von allgemeinen Prismen im tetragonalen, tesseralen und hexagonalen System.** (Mit 2 Textfiguren.)

In den Prismenzonen der Kristalle des tetragonalen Systems ergänzen sich stets die Normalenwinkel, welche die zwischen denselben Nebensymmetrieebenen liegenden Flächen zweier verschiedener allgemeiner Prismen $(hk0)$ mit derselben benachbarten Proto- oder Deuteroprismafläche bilden, auf 45°. Man könnte sich somit, wenn man nur die Prismenzone ins Auge faßt, zwischen je zwei der in der holoedrischen Klasse vorhandenen Nebensymmetrieebenen unter einem Winkel von $22\frac{1}{2}°$ eine »Pseudosymmetrieebene« eingeschaltet denken, die nicht zwei Flächen, die zur selben Form gehören, sondern zwei verschiedenen Formen angehörige Flächen zur Deckung bringt.

Praktisch ist diese Tatsache ja bekannt. So beträgt z. B. im tetragonalen Systeme

$$\left.\begin{array}{l}(100):(210) = 26°34' \\ (100):(310) = 18\ \ 26\end{array}\right\}\ \begin{array}{l}\text{Summe } 45°, \\ \text{Mittel } 22\frac{1}{2}°.\end{array}$$

{210} und {310} sind somit derartige korrespondierende Formen, deren gleichzeitiges Auftreten an einem rein prismatischen Kristall das Vorhandensein von acht Nebensymmetrieebenen und einer achtzähligen Hauptachse vortäuschen könnte. Wie Hintze[1]) für den Rutil angibt, bei dem die beiden Formen {210} und {310} nicht selten gleichzeitig auftreten, führt diese Eigentümlichkeit gelegentlich zu Verwechslungen von {210} und {310} mit {100} und {110}, da z. B. der Winkel (310):(120) oder (210):(130) infolge der genannten Beziehung 45° beträgt. Die Prismen 1. und 2. Art bestehen bei dieser unrichtigen Aufstellung aus den Flächen: (310), $(\bar{1}30)$, $(\bar{3}\bar{1}0)$, $(1\bar{3}0)$, bzw. (120), $(\bar{2}10)$, $(\bar{1}\bar{2}0)$, $(2\bar{1}0)$. Eine derartige Verwechslung ist allerdings nur bei flüchtiger Betrachtung oder mangelhafter Ausbildung der Kristalle möglich, wenn nämlich einzelne Flächen der in Betracht kommenden Formen infolge Wachstumsbeeinflussung unterdrückt sind. Sonst ergibt sich ja sofort die richtige Aufstellung aus der Lage der Symmetrieebenen.

Man kann nun zu jedem allgemeinen Prisma mit einfachen Indizes ein derartig korrespondierendes Prisma mit ebenfalls einfachen Indizes finden, und zwar besteht zwischen den Indizes je zweier derartiger pseudosymmetrischer Formen folgende Beziehung: Die Indizes der Ergänzungsform werden gefunden, indem man die Indizes der vorliegenden Form durch ihre Summe und Differenz ersetzt. Handelt es sich um bestimmte Flächen dieser Formen, so ist selbstverständlich stets die Summe an die Stelle der größeren, die Differenz an die Stelle der kleineren Kennziffer zu setzen. Die Vorzeichen sind bei der Addition und Subtraktion nicht zu berücksichtigen.

Diese Beziehung kann bei kristallographischen Berechnungen für die rasche Ermittlung von Kennziffern oder Winkeln oder für Kontrollen von Wert sein. Man kann nämlich, wenn man z. B. weiß, daß der Abstand (100):(320) 33°41′ beträgt, sofort sagen, daß der Abstand (100):(510) betragen wird: 45° — 33°41′ = 11°19′.

1) Handb. Min. I/2, S. 1585.

Die mathematische Begründung ist einfach und wie folgt:

AB und $A'B'$ seien die Schnittlinien zweier allgemeiner Prismenflächen mit der Hauptsymmetrieebene. Für die Fläche AB ist der Abschnitt auf der Achse a_2 gleich der Summe der Achsenabschnitte der Fläche $A'B'$ auf den Achsen a_1 und a_2, der Abschnitt auf der Achse a_1 gleich deren Differenz. φ und ψ sind die Normalwinkel der beiden Flächen mit (100). Sie wiederholen sich wegen der Ähnlichkeit der entsprechenden rechtwinkeligen Dreiecke bei B und B'. Es ist nun:

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{OA'}{OB'} \quad \text{oder} \quad OA' = OB' \operatorname{tg}\psi$$

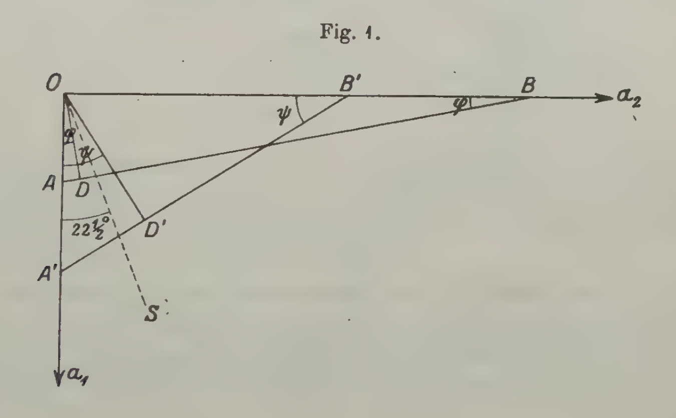
$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{OA}{OB} = \frac{OB' - OA'}{OB' + OA'} = \frac{OB'(1 - \operatorname{tg}\psi)}{OB'(1 + \operatorname{tg}\psi)} = (\text{da } 1 = \operatorname{tg} 45^\circ)$$

$$\frac{\operatorname{tg} 45 - \operatorname{tg}\psi}{1 + \operatorname{tg} 45 \operatorname{tg}\psi} = \operatorname{tg}(45 - \psi).$$

Somit ist $\varphi = 45 - \psi$, und die beiden Flächen liegen symmetrisch zu OS.

Es sei bemerkt, daß von solchen pseudosymmetrisch liegenden Formenpaaren an einer Kristallart gewöhnlich nur die eine Form auftritt. Eine

Fig. 1.



Ausnahme macht das Formenpaar {310} und {210}, das häufig an einer und derselben Kristallart vorkommt. Bei der üblichen Aufstellung sind jene Formen der korrespondierenden Paare, die dem Protoprisma näher liegen, vor denen, die dem Deuteroprisma näher benachbart sind, merkbar bevorzugt.

Die Beziehungen zwischen den Winkeln der Flächen je zweier allgemeiner Prismen und den Flächen des Proto- oder Deuteroprismas im tetragonalen System lassen sich natürlich ohne weiteres auf die Winkel der Tetrakishexaederflächen mit den Flächen des Würfels oder Rhombendodekaeders im regulären System übertragen.

Auch im hexagonalen System liegen die Flächen verschiedener allgemeiner Prismen $\{hi\bar{k}0\}$ paarweise symmetrisch zu Ebenen, die man sich unter einem Winkel von 15° zwischen die sechs Nebensymmetrieebenen eingeschoben denken kann. Die Summe der Winkel zweier benachbarter derartiger Flächen

mit den anstoßenden Flächen des Proto- oder Deuteroprismas beträgt somit 30°. Die Bravaisschen Indizes der zweiten zu einem solchen Paare gehörigen Fläche findet man wie folgt (wieder werden zunächst die Vorzeichen nicht berücksichtigt, sondern erst später sinngemäß ergänzt):

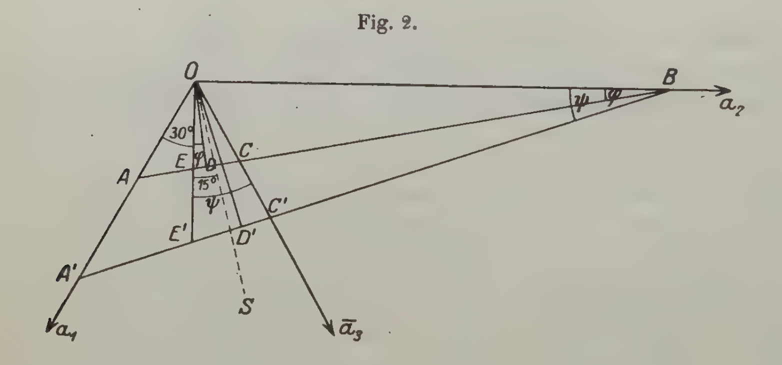
1. Die Summe der absoluten Werte der größten und der kleinsten der drei ersten Kennziffern ist an Stelle der Kennziffer von absolut mittlerer Höhe zu setzen.

2. Die Differenz der absoluten Werte der beiden kleineren Kennziffern ist an Stelle der absolut kleinsten Kennziffer zu setzen.

3. Die fehlende Kennziffer ergibt sich aus $i = -(h + k)$.

So beträgt z. B. der Winkel $m(01\bar{1}0) : l(\bar{1}4\bar{3}0) = 13°54'$. Nach obiger Regel muß der Winkel $m(01\bar{1}0) : p(\bar{2}7\bar{5}0)$ $30° - 13°54' = 16°6'$ betragen.

Fig. 2.



Die allgemeine Gültigkeit dieser Regel ergibt sich aus folgendem:

AB und $A'B'$ seien wieder die Schnittlinien zweier verschiedener symmetrisch liegender allgemeiner Prismenflächen mit der Hauptsymmetrieebene. Die Indizes der einen Fläche seien $(hi\bar{k}0)$, die der anderen $(h'i'\bar{k}'0)$, wobei nach obiger Regel $h' = i + k = 2i + h$, $i' = h - i$, $k' = -(h' + i') = -(2h + i)$ ist.

1. $$OA \cdot OC \sin 60° = OA \cdot OE \sin 30° + OC \cdot OE \sin 30°$$

oder
$$\frac{OA \cdot OC}{2}\sqrt{3} = \frac{OA \cdot OE}{2} + \frac{OC \cdot OE}{2}$$

$$OE = \frac{OA \cdot OC \sqrt{3}}{OA + OC}; \quad \text{da nun} \quad OA = \frac{1}{h}, \; OC = \frac{1}{h+i},$$

ist
$$OE = \frac{\frac{1}{h(h+i)}\sqrt{3}}{\frac{2h+i}{h(h+i)}} = \frac{\sqrt{3}}{2h+i}.$$

2. Desgleichen ist

$$OE' = \frac{OA' \cdot OC' \sqrt{3}}{OA' + OC'} \quad \text{und da} \quad OA' = \frac{1}{h'} = \frac{1}{2i+h}, \; OC' = \frac{1}{k'} = \frac{1}{2h+i}$$

$$OE' = \frac{\frac{1}{2i+h} \cdot \frac{1}{2h+i} \sqrt{3}}{\frac{3(h+i)}{(2i+h)(2h+i)}} = \frac{\sqrt{3}}{3(h+i)}.$$

3. $$\operatorname{tg} \varphi = \frac{OE}{OB} = OE \cdot i = \frac{i\sqrt{3}}{2h+i}$$

$$h = \frac{i\sqrt{3} - i \operatorname{tg} \varphi}{2 \operatorname{tg} \varphi}.$$

4. $$\operatorname{tg} \psi = \frac{OE'}{OB'} = OE' i' = \frac{(h-i)\sqrt{3}}{3(h+i)} = (3!)$$

$$\frac{i\sqrt{3} - 3i \operatorname{tg} \varphi}{3(i\sqrt{3} + i \operatorname{tg} \varphi)} \sqrt{3} = \frac{1 - \operatorname{tg} \varphi \sqrt{3}}{\sqrt{3} + \operatorname{tg} \varphi}$$

oder (da $\sqrt{3} = \operatorname{tg} 60^\circ$) $= \frac{1 - \operatorname{tg} \varphi \operatorname{tg} 60^\circ}{\operatorname{tg} 60^\circ + \operatorname{tg} \varphi} = \frac{1}{\operatorname{tg}(\varphi + 60^\circ)} = \operatorname{cotg}(\varphi + 60^\circ)$

$$= \operatorname{tg}(90^\circ - \varphi - 60^\circ) = \operatorname{tg}(30 - \varphi).$$

ψ ist somit gleich $30^\circ - \varphi$, die beiden Flächen liegen zu OS symmetrisch. Da die Prismenzone der hexagonalen Kristalle gewöhnlich recht formenarm ist, lassen sich über das gleichzeitige Auftreten der zu einem derartigen Paare gehörigen Formen keine Aussagen machen.

Mineralogisches Institut der Universität Graz,
im Juli 1926.

Eingegangen den 19. Juli 1926.

XX. Auszüge.

Besprechungen von **P. Niggli** und **K. Faesy**.

Aromatische Kohlenstoffverbindungen mit mehreren Benzolringen.

A) Nicht kondensierte mehrkernige Systeme.

I. Verbindungen mit zwei Benzolringen.

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$.

Für diese Substanz wurde die Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur vom Drucke von mehreren Forschern bestimmt. In nachstehender Tabelle sind die graphisch interpolierten Werte zusammengestellt, die N. A. Puschin und J. V. Grebenschtschikow (Zeitschr. f. phys. Chemie **113**, 57—78 [1924]), G. Tammann (Kristallisieren und Schmelzen 1903) und P. W. Bridgman (Phys. Review **3**, 153—203 [1914]) für Drucke bis zu 2000 kg/cm² erhalten haben.

P kg/cm²	t^0 Puschin u. Grebensch.	t^0 Bridgman[1])	t^0 Tammann	*dt/dp* Puschin u. Grebensch.
1	53,3	54,0	53,4	0,0277
500	66,7	66,6	65,2	0,0261
1000	79,4	79,1	77,1	0,0246
1500	91,3	91,1	88,4	0,0230
2000	102,4	103,0	98,4	0,0215

Die Resultate von Tammann sind etwas niedriger als die der anderen Autoren, jedoch enthielt Tammanns Präparat eine gewisse Menge Beimischungen. Die Werte, die Bridgman für höhere Drucke angibt, lauten:

P kg/cm²	t^0	$\triangle V$ cm³/g	Kristallisationswärme kgm/g
3000	124,7	0,0638	10,29
4000	144,9	586	10,40
5000	163,6	541	10,49
6000	180,9	504	10,54
7000	197,3	472	10,55
8000	212,9	448	10,57

Bei Temperaturen von 25° und 200° und Drucken bis zu 12000 kg wurde keine neue feste Phase beobachtet. Im Intervalle zwischen 1 und

1) Für Drucke = 1, 1000 und 2000 kg gibt Bridgman an: $\triangle V$ (cm³/g) = 0,0958, bzw. 0,0807, bzw. 0,0708 und Kristallisationswärme (kgm/g) = 11,24, bzw. 10,67, bzw. 10,33.

2000 kg/cm² kann nach Puschin und Grebenschtschikow die Beziehung zwischen Temperatur und Druck für Diphenylamin durch folgende Gleichung ausgedrückt werden: $t = 53{,}2^\circ + 0{,}02789p - 0{,}00000165p^2$.

In einer zweiten Arbeit untersuchten Puschin und Grebenschtschikow (Zeitschr. f. phys. Chemie **118**, 276—294 [1925]) den Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht im binären System Urethan und Diphenylamin. Die Zahlen, welche die Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur des reinen Urethans vom Drucke ausdrücken, sind in diesen Auszügen (**63**, 597 [1926]) angegeben. Unter atmosphärischem Drucke wird das Diagramm *t, c* für das System durch zwei Gerade ausgedrückt, die sich im eutektischen Punkte schneiden; dieser entspricht einer Konzentration von 39 Mol.-% Diphenylamin und einer Temperatur von 32,2°. Mit der Druckänderung ändert sich die Zusammensetzung der eutektischen Mischung, wobei in Übereinstimmung mit der Theorie sich der eutektische Punkt in Richtung des Urethans, d. h. der Komponente mit der kleineren Derivation dt/dp, verschiebt. In nachstehender Tabelle sind die Koordinaten *p, t, c* der eutektischen Kurve des Systems Urethan-Diphenylamin für Drucke bis 1550 kg/cm² angeführt.

P kg/cm²	*t*°	Konzentration an Diphenylamin in Mol.%
1	32,2	39
450	37,7	30
750	41,7	26
1050	46,4	21,5
1550	51,6	17,5

Für höhere Drucke werden folgende Temperaturen der eutektischen Kristallisation angegeben:

P kg/cm²	*t*°	*P* kg/cm²	*t*°
1750	53,3	3050	61,6
2050	55,6	3550	66,2
2550	59,4	4050	69,2

Infolge unausweichlicher Unterkühlung sind die erhaltenen Temperaturen etwas niedriger als die wirklichen.

N. V. Kultaschew, der ebenfalls die Einwirkung des Druckes auf das Gleichgewicht binärer Systeme untersucht hat, ist im Gegensatz zu Puschin der Ansicht, daß die Konzentrationsveränderung der eutektischen Mischung, die er im System Diphenylamin + Urethan bemerkt hat (etwa 5% bei $p = 2000$ kg/cm²), nicht auf die physikalische Einwirkung des Druckes, sondern auf die chemische Veränderung, die seiner Meinung nach in diesem System durch die Einwirkung des Druckes stattfinden kann, zurückzuführen ist (Ann. d. Dorpater naturwiss. Ges. **22** [1915]).

Benzidin (*p-p'*-Diaminobiphenyl), $(NH_2)C_6H_4 . H_4C_6(NH_2)$.

Optische Daten enthält die Arbeit von H. Steinmetz (diese Zeitschr. **56**, 157—166 [1921]).

Kristallographische Untersuchungen einiger **Derivate der Diphenylessigsäure** und des **Diphenyläthers** hat M. H. Hey ausgeführt (siehe diese Zeitschr. **63**, 496—501 [1926]).

Methyldiphenylmethyldichloramin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\right> C{-}N = Cl_2$.

Aus Ligroïn- und Alkohollösungen hat A. M. Neff (Journ. Am. Med. Ass. 84, 166 [1925]) diese Verbindung in schön entwickelten Kristallen erhalten. Sie wurden von D. J. Fischer (Amer. J. sc. [5] 10, 201—203 [1925]) mit dem zweikreisigen Goniometer gemessen; zwei von ihnen (aus Alkohol kristallisiert) waren leistenförmig ausgebildet, ein dritter (aus Ligroïn) nadelförmig. Aus den goniometrischen Messungen ergab sich, daß die Verbindung monoklin-holoedrisch kristallisiert mit $a:b:c = 0{,}402:1:0{,}365$; $\beta = 67°16'$.

Winkeltabelle.

		Mittelwerte		Berechnet	
		φ	ϱ	φ	ϱ
b	010	0° 0′	90° 23′	0° 0′	90° 0′
m	110	69 32	90 7	69 38	90 0
e	130	42 18	90 21	41 56	90 0
x	650	72 21	90 4	72 49	90 0
q	011	48 49	29 7	48 54	29 4
v	$\bar{6}.21.14$	359 26	28 15	359 40	28 42

$\bar{6}.21.14$ ist eine zweifelhafte Form.

Die Kristalle zeigen im allgemeinen Tendenz zu skelettartiger Ausbildung; die Flächen sind öfters $\parallel c$ gestreift, einige weisen Ätzfiguren auf. Parallel $b\{010\}$ verläuft eine vollkommene Spaltbarkeit, $\parallel c\{001\}$ vielleicht eine unterbrochene Spaltbarkeit. Im frischen Zustande sind sie farblos bis weiß. Unter dem Mikroskop erscheinen sie farblos. Der optische Charakter ist positiv, die Hauptzone ebenfalls positiv. $2V$ um 34°. n_α = zirka 1,64, $n_\beta = 1{,}68$, n_γ = zirka 1,74. Doppelbrechung eher niedriger als 0,10. Optische Orientierung: $n_\gamma = b$, $c/n_\beta = +16°$.

Azobenzol, $C_6H_5.N = N.C_6H_5$.

Für gepreßte Substanz berechneten K. Becker und W. Jancke (Zeitschrift f. phys. Chemie 99, 242—266 [1921]) aus einem Röntgenogramm das Achsenverhältnis zu $a:b:c = 2{,}370:1:1{,}590$; $\beta = 116°$.

Bei Groth 5, 60 ist für ungepreßte Substanz angegeben $a:b:c = 2{,}1076:1:1{,}3312$; $\beta = 114°26'$.

Hydrazobenzol, $C_6H_5.NH{-}NH.C_6H_5$.

Ebenfalls für gepreßte Substanz erhielten K. Becker und W. Jancke (loc. cit.) $a:b:c = 1{,}120:1:0{,}940$ (rhombisch) (Bei Vertauschung der a- und c-Achsen in bezug auf die goniometrischen Angaben.) Nach goniometrischen Messungen (Groth 5, 59) ist für ungepreßte Substanz $a:b:c — 0{,}9787:1:1{,}2497$.

Von A. Bygdén (Journ. f. prakt. Chem. [2] 96, 102 [1917] und 100, 15 [1920]) sind die beiden folgenden, chemisch analog gebauten Verbindungen hergestellt worden:

***p*-Dimetho-(2,2)-propylbenzolsulfanilid** und

Trimethyl-benzyl-silican-*p*-sulfanilid.

Die chemische Zusammensetzung der beiden Körper wird durch folgende Konstitutionsformel veranschaulicht:

$(CH_3)_3 . A . CH_2 \langle \bigcirc \rangle SO_2 . NH . C_6H_5$, wo A in dem einen Falle C, im anderen Si bedeutet. Die nahe kristallographische Verwandtschaft der beiden Körper wurde von Nils Zenzén nachgewiesen (Arkiv för kemi, mineral. o geol. 8, No. 34 [1923]). Letzterer gibt folgende Daten an:

p-Dimetho (2,2)-propylbenzolsulfanilid,

$(CH_3)_3C . \overset{1}{CH_2} . C_6H_4 . \overset{4}{SO_2} . NH . C_6H_5$.

Monoklin-holoedrisch mit $a : b : c = 0,6869 : 1 : 0,7536$; $\beta = 113° 17'$. Aus Methyl- oder aus Äthylalkohol ausgeschiedene Kristalle sind von gleicher Ausbildungsweise, und zwar meistens dicktafelig nach der Basis mit vorherrschenden $c\{001\}$, $d\{011\}$, $p\{111\}$ und $m\{110\}$; außerdem wurden beobachtet: $x\{\bar{1}11\}$, $y\{\bar{1}12\}$, $b\{010\}$, $f\{021\}$. An sieben Kristallen ausgeführte Messungen ergaben nachstehende, infolge gestörter Reflexe nicht sehr genaue Resultate:

Winkel	Grenzwerte	Mittel	Berechnet
$m : m = 110 : 1\bar{1}0$	64° 45,5'—64° 22,5'	64° 30'	—
$d : d = 011 : 0\bar{1}1$	69 53 —69 4	69 23	—
$c : m = 001 : 110$	70 50,5—70 6,5	70 28	—
$c : p = 001 : 111$	40 47 —40 9	40 26	40° 27'
$c : x = 001 : \bar{1}11$	65 27 —64 29	65 6	65 8
$c : y = 001 : \bar{1}12$	38 10 —37 38	37 52	37 58
$p : p = 111 : 1\bar{1}1$	43 3	43 3	43 6
$x : x = \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$	61 53,5—61 33,5	61 46	61 49
$y : y = \bar{1}12 : \bar{1}\bar{1}2$	40 31	40 31	40 46
$c : b = 001 : 010$	90 15 —89 48	89 58	90
$c : f = 001 : 021$	54 9,5	54 9,5	54 10

Die Kristalle sind optisch negativ. $n_\gamma = b$, $c/n_\beta =$ etwa $47\frac{3}{4}°$ im spitzen Winkel β. $n_{\alpha_{Na}} = 1,545$, $n_{\beta_{Na}} =$ etwa $1,590$, $n_{\gamma_{Na}} = 1,628$, $n_{\gamma_{Na}} - n_{\alpha_{Na}} = 0,083$. $2V_{\alpha_{Na}} = 73° 29'$.

Trimethyl-benzyl-silican-*p*-sulfanilid,

$(CH_3)_3Si . \overset{1}{CH_2} . C_6H_4 . \overset{4}{SO_2} . NH . C_6H_5$.

Monoklin-holoedrisch mit $a : b : c = 0,6973 : 1 : 0,7698$; $\beta = 113° 38'$. Die aus Äthylalkohol erhaltenen Kristalle sehen denen der vorigen Verbindung äußerst ähnlich, sind aber weniger gut ausgebildet. Der Habitus ist ebenfalls tafelig nach der Basisfläche, vorherrschend außer $c\{001\}$ noch $p\{111\}$, $d\{011\}$, $m\{110\}$; sonst noch beobachtet: $x\{\bar{1}11\}$, $y\{\bar{1}12\}$, $b\{010\}$, seltener $e\{\bar{1}01\}$.

Winkelwerte.

Winkel	Grenzwerte	Mittel	Berechnet
$m : m = 110 : 1\bar{1}0$	65° 59,5'—64° 30'	65° 8'	—
$d : d = 011 : 0\bar{1}1$	72 21 —68 25	70 23	—
$c : m = 001 : 110$	71 28,5—69 1,5	70 15	—
$c : p = 001 : 111$	41 56 —38 49	40 31	40° 31'
$c : x = 001 : \bar{1}11$	66 29 —64 6	65 37	65 39
$c : y = 001 : \bar{1}12$	38 37 —38 20	38 26	38 21
$c : d = 001 : 011$	37 7 —34 10	35 12	35 11,5

Winkel	Grenzwerte	Mittel	Berechnet
$p:p = 111:1\bar{1}1$	43°55′ —43°22′	43°37′	43°38′
$x:x = \bar{1}11:\bar{1}\bar{1}1$	62 50 —62 46,5	62 48	62 49
$y:y = \bar{1}12:\bar{1}\bar{1}2$	41 37,5—41 32	41 35	41 34
$x:e = \bar{1}11:\bar{1}01$	31 34 —31 61	31 24	31 24,5
$c:b = 001:010$	ca. 90 10,5 bis ca. 89°20′	89 53	90 00

Die Kristalle sind optisch negativ. $n_\gamma = b$, $c/n_\beta =$ zirka $48\frac{1}{2}°$ im spitzen Winkel β. Für *Na*-Licht ist $n_\alpha = 1{,}541$, n_β etwa 1,601, $n_\gamma = 1{,}632$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}091$. $2V_\alpha = 61°17{,}5'$.

Außerdem untersuchte Zenzén drei mutmaßliche, kleine Mischkristalle der beiden Sulfaniliden, von denen der eine aus einer äthylalkoholischen Lösung von gleichen Teilen beider Substanzen auskristallisiert war, die beiden anderen aus einer Lösung der Komponenten im Verhältnis 26% »*Si*« : 74% »*C*«-Verbindung. In ihrer Ausbildung sind sie den Kristallen der reinen Substanzen sehr ähnlich, nur weniger flächenreich; außer den vorherrschenden Formen *c*, *d*, *p*, *m* wurde an dem ersten Kristall noch *y* beobachtet. Beim ersten Kristall ergaben drei von sechs ausgeführten Winkelmessungen Werte, die annähernd gleich sind denen der einen, drei denen der anderen Komponente, während die aus der »*C*«-reicheren Lösung erhaltenen Kristalle Winkel aufwiesen, die sich mit Ausnahme von einem, jedoch nicht dem gleichen bei den beiden Kristallen, nur wenig von den Winkeln des Dimethopropylbenzolsulfanilids unterscheiden. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß die Winkelwerte der beiden reinen Komponenten nur wenig voneinander abweichen, wobei außerdem die Messungsresultate in weiten Grenzen schwanken. Dagegen ist der Unterschied in den Werten der Achsenwinkel der reinen Sulfaniliden ziemlich groß, er beträgt etwa 12°; die Werte der Achsenwinkel der aus gemischten Lösungen ausgeschiedenen Kristalle liegen dazwischen, wie nachstehende Zahlen zeigen:

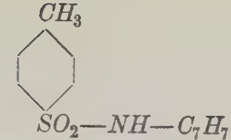
	Brechungsindex der Flüssigkeit	Für *Na*-Licht $2H_\alpha$	Für *Na*-Licht $2V_\alpha$ (berechn.)
I. Reine »*C*«-Verbindung	1,603	73°12′	73°29′
	1,602	73 18,5	
	1,591	73 44	
II. Reine »*Si*«-Verbindung	1,603	61°31′	61°17,5′
	1,594	61 49	
Mischkristall aus Fraktion mit zirka 71% »*C*« + 29% »*Si*«	1,602	68°45′ [1]	
		69 42,5 [1]	
	1,594	68 25 [1]	
		70 2,5 [1]	
Mischkristall aus Fraktion mit zirka 44% »*C*« + 56% »*Si*«	1,606	65°55,5 [1] [2]	
		66 5 [1] [2]	
	1,596	65 27,5 [1]	
		66 25 [1]	

1) Die beiden Werte beziehen sich auf verschiedene Seiten der Kristalle; ein Hinweis darauf, daß dieselben zonar gebaut sind.

2) Diese Werte wurden randlich, die unten stehenden an der zentralen Partie des Kristalles erhalten.



P-Toluol-Sulfon-Benzylamid,



CH_3 / $SO_2—NH—C_7H_7$

Aus einer Mischung von Äther und Alkohol scheidet sich diese Verbindung nach F. M. Jaeger (Kon. A. van Wetensch. te Amsterdam. Proc. 23, 347—362 [1920]) in großen, farblosen Kristallen aus. Sie schmilzt bei 113° C. Triklin holoedrisch mit $\alpha = 83°24\frac{1}{2}'$, $\beta = 91°33'$, $\gamma = 95°96'$. Beobachtete Formen: $a\{100\}$ und $c\{001\}$ groß entwickelt und stark glänzend, $\omega\{111\}$ und $o\{\bar{1}11\}$ groß, glänzend und fast gleich gut entwickelt, sodann $b\{010\}$, $x\{1\bar{1}\bar{1}\}$. Die Ausbildung der Kristalle ist gewöhnlich eine nach der *b*-Achse prismatische.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$a:c = 100:001$	*89° 4′	—
$c:o = 001:\bar{1}\bar{1}1$	*47 33	—
$c:\omega = 001:111$	*55 47	—
$a:o = 100:\bar{1}\bar{1}1$	*59 4	—
$a:\omega = 100:111$	*51 12½	—
$o:\omega = 1\bar{1}1:111$	66 45½	66° 50½′
$o:b = 1\bar{1}1:0\bar{1}0$	55 38½	55 46
$b:\omega = 010:111$	57 33½	57 23½
$x:a = 1\bar{1}\bar{1}:100$	57 38	57 38
$b:x = 0\bar{1}0:1\bar{1}\bar{1}$	62 50	62 42½
$o:x = 1\bar{1}1:1\bar{1}\bar{1}$	77 52	77 53
$x:c = 1\bar{1}\bar{1}:00\bar{1}$	54 24½	54 34

Keine Spaltbarkeit vorhanden. Auf *a* und auf *c* schiefe Auslöschung in bezug auf die Kante *a/c*. Dichte = 1,313 bei 17° C. Topische Parameter: $\chi : \psi : \omega = 5,9793 : 6,1150 : 5,4981$.

Nitro-*p*-Toluol-Sulfon-Benzylnitramid, $(CH_3)C_6H_3.NO_2.SO_2.N\langle^{C_7H_7}_{NO_2}$,

schmilzt bei 153° C. Aus Äthylacetat kristallisiert die Verbindung in kleinen, stark glänzenden, farblosen Kristallen. Triklin-holoedrisch mit $a:b:c = 1,8095:1:1,3139$; $\alpha = 100°50'$, $\beta = 104°43'$, $\gamma = 65°33'$. Beobachtete Formen: $c\{001\}$ groß und glänzend, bisweilen etwas gekrümmt, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $o\{\bar{1}11\}$, $s\{011\}$; außerdem manchmal $r\{\bar{1}01\}$. Die Ausbildung ist eine tafelige parallel *c*, gewöhnlich mit Streckung in Richtung der *b*-Achse.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$a:c = 100:001$	*78° 38′	—
$c:o = 001:\bar{1}11$	*62 28½	—
$a:m = 100:110$	*79 13	—
$c:m = 001:110$	*77 25	—
$o:m = \bar{1}11:110$	*54 10½	—
$a:o = \bar{1}00:1\bar{1}\bar{1}$	56 48½	56° 47′
$o:s = 1\bar{1}\bar{1}:0\bar{1}\bar{1}$	44 19½	44 10

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$s:a = 0\bar{1}\bar{1}:100$	79° 3′	79° 1¾′
$a:r = \bar{1}00:\bar{1}01$	59 16	59 7
$r:c = \bar{1}01:001$	42 6	42 15
$s:c = 011:001$	—	50 52

Keine Spaltbarkeit vorhanden. Die Auslöschungsschiefe beträgt auf {001} 8° in bezug auf die Kante a/c. Im konvergenten Licht ist am Rande des Gesichtsfeldes eine Hyperbel wahrnehmbar. Dichte bei 17° C = 1,530. Topische Parameter: $\chi : \psi : \omega = 8{,}6739 : 4{,}7934 : 6{,}2983$.

P-Toluolazobenzyl-Formaldoxim, $C_{15}H_{15}ON_3$.

Die chemischen Verhältnisse dieser neuen Substanz sind von T. K. Walker im Journal of the Chemical Soc. London **127**, 1860—1863 (1925) beschrieben worden. Kristallographisch hat sie G. Greenwood (Min. Mg. **20**, 393—405 [1925]) untersucht. Sie kristallisiert monoklin, der Flächenausbildung nach holoedrisch. $a:b:c = 1{,}352:1:1{,}216$; $\beta = 96°43'$.

Winkelwerte	Grenzen	Mittel	Berechnet
100 : 101	44° 9′—44° 30′	44° 20′	*
100 : 110	53 9 —53 42	53 19	*
$110:10\bar{1}$	67 55 —68 34	68 18	*
$100:10\bar{1}$	51 43 —52 5	51 50	51° 46′
110 : 101	64 30 —65 7	64 49	64 42

Die roten Kristalle von prismatischen Habitus sind begrenzt von {100}, {101}, $\{10\bar{1}\}$ und {110}. Sie zeigen gute Spaltbarkeit nach {010}. Die spitze Bisektrix liegt in der Symmetrieebene und steht nahezu senkrecht zu {100}. Die optische Achsenebene verläuft senkrecht zur Symmetrieebene. Die Doppelbrechung ist sehr stark bei negativem Charakter. Die Interferenzfigur zeigt horizontale Dispersion; $\varrho > v$.

Natriumsalz der Dibrenzkatechinnickelsäure, $[Ni(O.C_6H_4.O)_2]Na_2 + 12H_2O$.

P. J. Beger (Centralbl. f. Min. 1920, 129—141) untersuchte eine von R. F. Weinland (Zeitschr. f. anorg. Chem. **111**, 167—174 [1920]) dargestellte Probe. Sie bestand aus grünlichschwarzen, matt glasglänzenden Kriställchen von durchschnittlich 1 mm Durchmesser. Bei tafeliger Ausbildung und monoklin-holoedrischer Symmetrie zeigten sie als einzige Formen {110} und {001}. Deutlicher Zonenbau (an einzelnen Individuen wurden bis fünf Schalen mit derselben Farbverteilung beobachtet) erleichterte die Winkelmessungen u. d. M. $(110):(\bar{1}10) = 100°$, $(110):(1\bar{1}0) = 80°$. Daraus folgt $a:b = 1{,}19:1$. Der Winkel β ergab sich im Mittel zu 102,5°. Höchst vollkommene Spaltbarkeit nach {001}, außerdem eine vollkommene $\parallel b$ (nach {100}?) und eine gute $\parallel a$ (nach {010}?). Bei der Verwitterung, die sehr rasch von statten geht, blättern die Kriställchen nach der Basis auf, gleichzeitig tritt unter Verlust des Glanzes eine Schwärzung ein. Die optische Achsenebene verläuft $\parallel b$. $c/n_\gamma = 6{,}5°$ im stumpfen Winkel β. $b = n_\alpha = 1$. Mittellinie. $a/n_\beta = 6°$ im stumpfen Winkel β. Schwacher Pleochroismus: n_α in dünnen Lamellen fast farblos, in dickeren dunkelgrasgrün mit einem Stich ins Bläuliche, n_β etwas dunkler grün. Absorption: $n_\alpha < n_\beta$. Für Na-Licht ist $n_\alpha = 1{,}482$, n_β annähernd 1,547, n_γ (berechnet) = 1,638. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}156$, $n_\gamma - n_\beta$

$= 0,091$, $n_\beta - n_\alpha = 0,065$. $2V = 95° 36'$. Die gekreuzte Dispersion ist gering; deutlich läßt sich erkennen $v > \varrho$.

Benzophenon (Diphenylketon), $(C_6H_5)_2CO$.

Die Anschauungen von K. Schaum und seinen Mitarbeitern, das Verhältnis der beiden Modifikationen, der stabilen α-Form und der metastabilen β-Form, nicht auf Polymorphie sondern auf eine besondere Art chemischer Isomerie zurückzuführen, hat P. Groth in der Chemischen Kristallographie **5**, 89 wiedergegeben. Weitere Versuche der Forscher führten zur Vermutung, daß das α-Benzophenon und das β-Benzophenon polymer zueinander sein könnten, etwa wie Aldehyd und Paraldehyd. Zugunsten dieser Auffassung sprachen gewisse spektrale Unterschiede der Lösungen beider Formen und besonders die Beobachtung, daß die α-Schmelze durch Einleiten von HCl eine solche Neigung zur Bildung von β-Kristallen erhält, wie sie sonst nur durch hohes Erhitzen hervorgerufen wird. Um diese Anschauungen durch Vermehrung des Beobachtungsmaterials zu prüfen, untersuchten K. Schaum und K. Rosenberger (Zeitschr. f. anorg. Chemie **136**, 329—336 [1924] und K. Rosenberger, Diss., Gießen 1921) die Einwirkung von HCl auf Schmelzen und Lösungen der beiden Benzophenonformen. Aus ihren Versuchen gewannen sie den Eindruck, daß durch HCl die Einstellung des Gleichgewichtes in den pseudobinären Systemen von beiden Seiten her (wie bei Acetaldehyd — Paraldehyd) beschleunigt wird; ferner scheint es wahrscheinlich, daß das Gleichgewicht bei niederen Temperaturen etwa in der Gegend der eutektischen Zusammensetzung liegt, da unter dem Einfluß des HCl die β-Schmelze allmählich zur Abscheidung von α-Kristallen, die α-Schmelze umgekehrt zur Bildung der β-Form neigt. Lösungen von stabilem Benzophenon (bei Benutzung verschiedener Lösungsmittel), die mit HCl gesättigt wurden, ergaben in mehreren Fällen metastabile Kristallisation. Die Rolle des HCl dürfte, nach der Ansicht der Verfasser, dadurch erklärt werden, daß HCl mit Benzophenon eine Additionsverbindung $(C_6H_5)_2CO \ldots HCl$ bildet; darauf deutet die als Halochromieerscheinung anzusehende Färbung der Schmelzen und Lösungen durch HCl. Zur Prüfung dieser Auffassung wurde die Einwirkung verschiedenartiger additionsfähiger Stoffe auf die α-Schmelze untersucht. Es ergab sich, daß von anorganischen Stoffen folgende in hohem Grade die β-Kristallisation begünstigen: H_2SO_4, HNO_3, $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, wogegen beim Zusatz von KCl, $NaCl$, Na_2SO_4, $ZnSO_4$ und $AgNO_3$ keine Begünstigung der β-Kristallisation beobachtet werden konnte. Von organischen additionsfähigen (a) oder Mischkristalle mit Benzophenon bildenden (b) Stoffen wurden in dieser Hinsicht untersucht: (a) Phenol, α-Naphthol, Diphenylamin, Pikrinsäure und (b) Benzhydrol, Triphenylmethan, 4,4'-Dichlorbenzophenon, Ditolylketon; es erwies sich, daß alle diese Substanzen die metastabile Kristallisation begünstigen.

In der gleichen Arbeit werden auch die Resultate von thermischen Analysen benzophenonhaltiger, binärer Systeme, die für die oben angeführten Versuche wichtig sind, angegeben. Sie lauten (Ep = Erstarrungspunkt in C°):

1. Benzophenon-Diphenylamin:

Mol.-% D.:	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Ep.:	54	46	38,5	29,5	30,5	32,5	28	25	31	39,5	47,5
				Eut. I		Ep. d. Verb.		Eut. II			

2. Benzophenon-Benzhydrol:

Mol.-% Bzh.:	100	90	80	70	60	50	39	30	20	10	0
Ep.:	67	57,5	48,5	41	34	29	23 Eut.	26	33	40	47,5

Mischungslücke bei der eutektischen Temperatur: 90—13 Mol.-% Bzh.

3. Triphenylmethan-Benzophenon:

Mol.-% T.:	100	90	80	70	60	50	40	30	24	20	10	0
Ep.:	92	86	80	73,5	65,5	57	48	39	33 Eut.	36	42	47,5

Mischungslücke bei der eutektischen Temperatur: 60—12 Mol.-% T.

4. 4,4'-Dichlorbenzophenon-Benzophenon:

Mol.-% D.:	100	50	34	10	7	3	0
Ep.:	144	114	96,5	43 Eut.	44,5	46	47,5

Mischungslücke bei der eutektischen Temperatur: 81—4 Mol.-% D.

5. Ditolylketon-Benzophenon.

Mol.-% D.:	100	26	20	10	0
Ep.:	91,5	34 Eut.	37	42	47,5

Mischungslücke bei der eutektischen Temperatur: 75—13 Mol.% D.

Von K. Schaum und K. Unger wurden die

***p*-Monosubstitutionsprodukte des Benzophenons**

mit *Cl*, *Br*, *J* und *OH* auf Polymorphismus geprüft (Zeitschr. f. anorg. Chem. **132**, 90—98 [1924]). Bei der polarisationsmikroskopischen Beobachtung ergab es sich, daß alle vier Stoffe monotrop-trimorph sind. Der Charakter der Umwandlung weist — besonders bei den drei halogen-substituierten Benzophenonen — Ähnlichkeit mit einem Entmischungsvorgang auf. In nachstehender Tabelle sind die für die Bildung der einzelnen Formen günstigen Temperaturgebiete (B.T.), die Umwandlungsgeschwindigkeiten (U.G.) und die Schmelzpunkte (Fp.) zusammengestellt.

p-Cl-Benzophenon.

Mod.	B.T.	U.G.	Fp.
I	> 60[1]	klein[2] (II → I)	76,0
II	> 50	klein[2] (III → I)	75,7
III	> 45	klein (III → II)	75,5

p-Br-Benzophenon.

Mod.	B.T.	U.G.	Fp.
I	> 60	groß (II → I)	81,5
II	> 50	groß (III → I)	etwa 81
III	< 50	b. höh. T. groß (III → II)	etwa 81

p-J-Benzophenon.

Mod.	B.T.	U.G.	Fp.
I	> 70[1]	klein[2] (II → I)	100,8
II	> 30	zieml. groß[2] (III → I)	100,4
III	< 30	null (III → II)	—

1) Tritt fast nur als Paramorphose auf.
2) Die Umwandlung blieb meist unvollständig.

p-OH-Benzophenon.

Mod.	B.T.	U.G.	Fp.
I	> 80		134,0
II	etwa 60	b. höh. T. zml. groß ↑	etwa 122
III	etwa 40	null ↑; sehrgroß ↑	etwa 122

Zur Ergänzung dieser Untersuchungen wurden von K. Schaum und K. Rosenberger (Zeitschr. f. anorg. Chem. **136**, 329—336 [1924]) auf Polymorphismus geprüft: 2,4′-Dichlorbenzophenon, 4,4′-Dichlorbenzophenon, 3,3′-Dinitrobenzophenon, 3,3′-Dinitro-4,4′-dichlorbenzophenon, *p*-Aminobenzophenon, 3,3′-Diaminobenzophenon, 4-Dimethylaminobenzophenon, 4,4′-Tetramethyldiaminobenzophenon und

p-Ditolylketon, $C_7H_7—CO—C_7H_7$.

Nur bei der letztgenannten Verbindung wurde Polymorphismus beobachtet; die lebhafte Polarisationsfarben zeigende metastabile Modifikation erleidet einen Zerfall in regellos verteilte Nadeln der stabilen Form; die Umwandlungsgeschwindigkeit ist oberhalb 30° erheblich und nimmt mit steigender Temperatur rasch zu.

In der gleichen Arbeit geben die Verfasser folgende von ihnen ermittelten Daten an für das binäre System:

4,4′-Dichlorbenzophenon-Diphenylamin.

Mol.-% Dichl.:	100	86,5	73	61	55	50	45	40	31	21	14	7	0
Ep.:	144	136,5	126	118	114	110	103,5 Up.	100	89,5	70,5	47,5 Eut.	51	54

Näheres darüber enthält die Dissertation von Rosenberger, Gießen 1921.

F. M. Jaeger hat in dieser Zeitschr. **56**, 46—61 (1921) die Resultate seiner kristallographischen Untersuchungen an folgenden Derivaten des Benzophenons veröffentlicht: **2-Nitro-Benzophenon, 2-Chlor-Benzophenon, 2-Brom-Benzophenon, 2-Jod-Benzophenon, 2-4′-Dichlor-Benzophenon, 2-4-Dibrom-Benzophenon, 2-4′-Dibrom-Benzophenon, 2-4-6-Trichlor-Benzophenon, 2-4-6-Tribrom-Benzophenon, 2-Chlor-4′-Nitro-Benzophenon, 2-Chlor-4′-Amino-Benzophenon, 4-Chlor-3-Nitro-Benzophenon, 4-Chlor-4′-Nitro-Benzophenon, 4-Brom-3-Nitro-Benzophenon, 4-Brom-3-Amino-Benzophenon, 4-4′-Dibrom-3-Nitro-Benzophenon, 3-4′-Dinitro-4-Brom-Benzophenon, 4-Methyl-Benzophenon, 3-4′-Dimethyl-Benzophenon, 2-5-Dimethyl-Benzophenon, 2-4-6-Trimethyl-Benzophenon** und **2-Brom-4′-Äthoxybenzophenon.**

P. J. Beger hat kristallographische Untersuchungen ausgeführt an der **p-Amido-benzophenon-p′-Sulfosäure** und deren **Baryumsalz**; die Resultate sind in dieser Zeitschr. (**57**, 303 ff. [1922]) veröffentlicht.

Benzoësäurephenylester, $C_6H_5OCOC_6H_5$.

Von J. Guareschi hergestellte Kristalle unterwarf Maria Stura einer kristallographischen Untersuchung (Rivista di Mineral. e Crist. Italiana, **48**, 86—90 [1917]). Die Substanz kristallisiert monoklin-holoedrisch mit $a : b : c$

$= 0{,}8421 : 1 : 0{,}7762$; $\beta = 100^\circ 46'$. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $r\{\bar{1}01\}$; sie vereinigen sich zu folgenden Kombinationen: 1. *amnbc*, 2. *amc*, 3. *mcr*, 4. *mc*. Der Habitus der Kristalle hängt von der Art der Darstellung ab. Beobachtet wurden: Nach der *c*-Achse gestreckte Individuen, sodann kurzprismatische und auch tafelige nach einem Flächenpaar von $\{110\}$.

Winkelwerte.

Winkel	Grenzen	Mittel	Berechnet
$a:c = 100:001$	79° 00′—79° 30′	79° 14′	—
$a:m = 100:110$	38 35 —40 14	39 36	—
$c:r = 001:\bar{1}01$	47 29 —47 38	47 34	—
$c:b = 001:010$	89 54 —90 14	90 4	90° 00′
$a:n = 100:120$	58 45 —58 59	58 50	58 51
$c:m = 001:110$	81 16 —82 13	81 36	81 $43\frac{1}{2}$
$n:b = 120:010$	30 51 —31 20	31 10	31 9
$c:n = 001:120$	—	84 35	84 27
$r:m = \bar{1}01:\bar{1}10$	—	zirka 63 00	62 31

Unvollkommene Spaltbarkeit nach $\{110\}$. Die Kristalle sind klar und farblos. Auf $\{110\}$ bildet eine Auslöschungsrichtung mit $[001]$ einen Winkel von 37—38°. Dichte $= 1{,}292$. Ätzfiguren bestätigen die Holoedrie der Kristalle.

Salol (Salicylsäurephenylester) = 2-Oxybenzoësäurephenylester, $C_6H_4(OH).CO.O.C_6H_5$.

An äußerst sorgfältig gereinigten Kristallen bestimmte R. Nacken (Centralblatt f. Min. 1917, 191—203) die Schmelztemperatur; sie liegt zwischen 41,7 und 41,8°. Bei der Abkühlung zeigt sich schon bei 41,7° Flächenbildung. Außerdem hat Nacken u. d. M. für verschiedene Flächenarten eines zwischen Deckgläschen wachsenden Salolkristalles die Wachstumsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Unterkühlung gemessen; er konnte zwar nicht allen beobachteten Verschiebungsgeschwindigkeiten mit Sicherheit eine bestimmte Flächenart zuordnen, jedoch zeigten seine Versuche, daß sich das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten mit der Unterkühlung ändert, daß folglich die Kristallisationstemperatur den Habitus der Kristalle beeinflußt. Eingehender hat H. Möller (Centralbl. f. Min. 1925, 131—143) die Habitusänderung mit der Temperatur an aus reiner Schmelze sich ausscheidenden Salolkristallen studiert. Das kristallographische Achsenverhältnis dieses rhombisch-holoedrisch kristallisierenden Körpers wurde in Übereinstimmung mit älteren Angaben zu $a:b:c = 0{,}968 : 1 : 0{,}697$ bestimmt. Bei der Ausmessung der Kristalle wandte Möller die von ihm (Neues Jahrb. B.B. 52, 182 [1925]) beschriebene goniometrisch-topometrische Methode an. In dem Temperaturintervall von 37 bis 42° wurden sieben Habitustypen konstatiert. Bei 37° war der Körper nur von $p\{212\}$ und $b\{010\}$ begrenzt; schon bei 38° kam die neue Kristallform $o\{111\}$ als schmale Leiste zwischen p und b hinzu. Bei 38,5° hatten die o-Flächen auf Kosten von p an Ausdehnung sehr gewonnen, außerdem war die von den Flächen p an der a-Achse gebildete Spitze durch die neu auftretende Form $a\{100\}$ abgestumpft. Bei 39° war die Verdrängung von p durch o weiter fortgeschritten, so daß p nur als schmale Leiste vorhanden geblieben war; auch a hatte an Größe zugenommen und die Form $m\{110\}$

war als Leiste zwischen zwei o-Flächen reell geworden. Bei 40° war p völlig durch o verdrängt, während a und besonders m an Ausdehnung beträchtlich gewonnen hatten. Weiterhin wird die Form m in ihrer Entfaltung durch a und b beeinträchtigt, so daß sie bei 41° nur noch klein ausgebildet auftritt und bei 42°, unmittelbar am Schmelzpunkt, als Leiste die Kante zwischen a und b abstumpft.

Auch A. Schubnikow und S. Mokruschin haben die Abhängigkeit der Form von Salolkristallen vom Grade der Unterkühlung der Schmelze untersucht (Jekaterinburg 1921). Die Schmelztemperatur geben sie = 40,5° C an. Ihre Beobachtungen deuten darauf hin, daß oberhalb 30° Salol zu rhombenförmigen Kristallen erstarrt, unterhalb 23° zu linsen- oder bootähnlichen Individuen, die keine ebenen Flächen aufweisen; im Temperaturintervall 23 bis 30° wurden Übergangsformen beobachtet. Aus Lösungen in Benzol ausgeschiedene Kristalle sind von gekrümmten Flächen begrenzt.

Von Th. V. Barker und Mary W. Porter wurden kristallographische Untersuchungen ausgeführt an Kristallen einiger Verbindungen aus der Phenylbenzylalkylammonium-Gruppe von der allgemeinen Formel $R_2(CH_2C_6H_5)C_6H_5NHgJ_3$ (Jour. Chem. Soc. Trans. **117**, 1303—1321 [1920]). Die Ergebnisse der Untersuchung sind nachstehend wiedergegeben.

Phenylbenzyldimethylammonium-Mercurijodid,
$C_6H_5(CH_2 . C_6H_5)(CH_3)_2NHgJ_3$.

Schmelzpunkt 143°. Monoklin mit $a:b:c = 0,7386:1:0,5105$; $\beta = 92°26'$. Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $s\{121\}$, $v\{\bar{1}41\}$, $t\{\bar{3}21\}$. An fünf Kristallen ausgeführte Winkelmessungen ergaben im Mittel:

	φ	ϱ
$b\{010\}$	0° 0′	90° 0′
$a\{100\}$	89 59	90 0
$m\{110\}$	*53 34	90 0
$q\{011\}$	4 44	27 7
$r\{\bar{1}01\}$	270 1	32 57
$s\{121\}$	*35 43	51 31
$v\{\bar{1}41\}$	342 24	65 1
$t\{\bar{3}21\}$	296 41	66 15

Gute Spaltbarkeit nach $\{100\}$. Die optische Achsenebene ist $b(010)$

Phenylbenzylmethyläthylammonium-Mercurijodid raz.,
$C_6H_5(CH_2 . C_6H_5) . CH_3 . C_2H_5 . NHgJ_3$.

Schmelzpunkt 127°. Monoklin mit $a:b:c = 0,9878:1:0,5797$; $\beta = 106°9'$. Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $r\{\bar{2}01\}$, wobei b und a nur als schmale Facetten ausgebildet sind. Sieben Kristalle wurden gemessen.

Winkelwerte (im Mittel)	φ	ϱ
$b\{010\}$	0° 0′	90° 0′
$a\{100\}$	90 1	90 0
$m\{110\}$	*46 30	90 0
$c\{001\}$	90 8	16 9
$q\{011\}$	26 37	32 57
$r\{\bar{2}01\}$	269 58	42 51

Gute Spaltbarkeit nach $m\{110\}$. Die optische Achsenebene ist $b(010)$. Eine optische Achse tritt auf $r\{\bar{2}01\}$ aus. Starke Dispersion. Mittels Ätzfiguren wurde die monokline Holoedrie der Kristalle festgestellt.

Phenylbenzyldiäthylammonium-Mercurijodid,
$C_6H_5(CH_2 . C_6H_5)(C_2H_5)_2NHgJ_3$.

Schmelzpunkt 138,5°. Monoklin mit $a:b:c = 1{,}0301:1:0{,}6354$; $\beta = 108°7'$. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $r\{\bar{2}01\}$. Sieben Kristalle ergaben im Mittel folgende

Winkelwerte	φ	ϱ
$m\{110\}$	*45° 36'	90° 0'
$c\{001\}$	90 0	18 25
$q\{011\}$	*27 14	35 33
$r\{\bar{2}01\}$	270 0	43 49

Nach $\{\bar{2}01\}$ vollkommene, nach $\{001\}$ unvollkommene Spaltbarkeit. Optische Achsenebene $= b(010)$; auf $\{\bar{2}01\}$ ist der Austritt einer optischen Achse am Rande des Gesichtsfeldes wahrnehmbar. Starke Dispersion.

Phenylbenzylmethyl-α-propylammonium-Mercurijodid,
$C_6H_5(CH_2 . C_6H_5) . CH_3 . C_3H_7 . NHgJ_3$.

Schmelzpunkt 134°. Monoklin mit $a:b:c = 1{,}1060:1:0{,}7766$; $\beta = 102°55'$. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $s\{221\}$, $x\{\bar{2}21\}$. Sieben Kristalle ergaben im Mittel folgende

Winkelwerte	φ	ϱ
$a\{100\}$	90° 0'	90° 0'
$m\{110\}$	*42 51	90 0
$c\{001\}$	89 52	12 36
$r\{\bar{1}01\}$	270 0	26 45
$s\{221\}$	*47 4	66 19
$x\{\bar{2}21\}$	321 45	63 1

Spaltbarkeit nach $a\{100\}$. Die optische Achsenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene, der Austritt einer optischen Achse ist auf $\{110\}$ wahrnehmbar.

Die kristallographischen Konstanten und die Ausbildungsweise der Kristalle des raz. Phenylbenzylmethyläthylammonium-Mercurijodids und des entsprechenden Diäthylderivates deuten auf eine nahe kristallographische Verwandtschaft hin. Der Isomorphismus der beiden Verbindungen wird fernerhin auch dadurch bestätigt, daß kleine Fragmente der Diäthylverbindung in einer gesättigten Lösung des Methyläthylderivates weiter wachsen und gut entwickelte Kristalle bilden.

An einigen Kondensationsprodukten der aromatischen Aldehyde und Amine hat F. M. Jaeger kristallographische Messungen ausgeführt. Die Substanzen sind von O. Anselmino hergestellt worden (Ber. der Deutsch. Chem. Ges. **38**, 3989—3997 [1905] und **40**, 3465—3474 [1907]).

In der erstgenannten Arbeit veröffentlicht Anselmino kristallographische Daten der Verbindung

o-Oxy-*m*-methylbenzyliden-Anilin, $C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CH = N—C_6H_5$,

(Strukturformel: Benzolring mit CH_3 oben, OH unten, $CH = N—C_6H_5$ rechts)

die Deecke ihm mitgeteilt hatte und die P. Groth nicht für verwertbar hält (Chem. Kr. 5, 146 [1919]). In der zweiten Arbeit sind die Daten an-

gegeben, welche H. Traube und F. Schmeling (F. Schmeling, Diss., Greifswald 1906) ermittelt haben. Letztere sind von F. M. Jaeger in seiner Arbeit wiedergegeben, wobei einige Angaben berichtigt werden (Kon. Ak. van Wetenschappen te Amsterdam. Proceed. 23, No. 1, 74—83 [1920]). Die oben genannte Verbindung tritt in zwei Formen auf, einer gelben und einer roten. Die metastabile gelbe Modifikation schmilzt bei 70°, die rote bei 74°. Der Umwandlungspunkt gelb-rot liegt bei 34°. Für die gelbe Form geben Traube-Schmeling an: Rhombisch-holoedrisch mit $a:b:c = 0,3732:1:0,4228$. Beobachtete Formen: {010}, {011}, {101}, {102}. Optisch positiv, die optische Achsenebene ist (100). Spaltbarkeit ∥ {100} und {010}. Die Dichte wurde bei 17° zu 1,243 bestimmt, die topischen Parameter ergeben die Werte $\chi:\psi:\omega = 3,8269:10,2471:4,3322$. Die rote Modifikation kristallisiert monoklin-holoedrisch. Das Achsenverhältnis wird von Jaeger aus den von Traube-Schmeling angegebenen Winkelwerten neu berechnet; es ist $a:b:c = 0,2362:1:0,6579$; $\beta = 105°50\frac{1}{2}'$. Beobachtete Formen: {010}, {001}, {110}, {011}. Die optische Achsenebene der stark pleochroitischen, optisch negativen Kristalle liegt senkrecht zu {010}. Spaltbarkeit nach {001} und {010}. Dichte = 1,263 bei 17°. Die topischen Parameter berechnen sich zu $\chi:\psi:\omega = 2,4511:10,3770:6,8271$.

o-Methoxy-*m*-methyl-benzyliden-Anilin, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)CH = N—C_6H_5$,

schmilzt bei 70° C und kristallisiert aus Ligroïn in schönen, blaßgelben, durchsichtigen Kristallen von monoklin-holoedrischer Symmetrie. $a:b:c = 1,2792:1:1,0509$; $\beta = 103°\frac{2}{3}'$. Beobachtete Formen: c{001}, m{110}, q{011}, r{$\bar{1}$01}. Der Habitus ist tafelig nach {001}, keine deutliche Spaltbarkeit.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$c:q = 001:011$	45°39′	—
$c:m = 001:110$	81 54	—
$m:m = 110:1\bar{1}0$	102 31	—
$c:r = 001:\bar{1}01$	44 22	44°27′

Dichte bei 16° C = 1,166. Die topischen Parameter ergeben sich zu $\chi:\psi:\omega = 6,7561:5,2813:5,5502$.

o-Oxy-*m*-methyl-α-anilidoäthyl-Benzol, $C_6H_3(CH_3)(OH)CH(CH_3)—NH—C_6H_5$.

Aus Ligroïn kristallisieren farblose, fast rechteckige Blättchen vom Schmelzpunkt 98°. Monoklin-holoedrisch mit $a:b:c = 0,2682:1:0,7254$; $\beta = 94°13'$. Beobachtete Formen: b{010}, m{110}, a{100}, q{011}, s{012}, c{001}. Dünntafelig nach {010}.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$b:m = 010:110$	75° 1½′	—
$b:q = 010:011$	54 7	—
$a:q = 100:011$	86 35	—
$a:c = 010:001$	86 1½	85° 47′
$s:q = 012:011$	15 56	16 0
$s:s = 012:0\bar{1}2$	40 3½	39 46½
$m:q = 110:011$	78 0	77 56
$m:a = 110:100$	14 58½	14 58½

Spaltbar nach {001}. Dichte bei 17° C = 1,107. Topische Parameter: $\chi:\psi:\omega = 2,7319:10,1861:7,3890$. Die Auslöschungsschiefe auf {010} in bezug auf die Richtung der c-Achse beträgt 43°. Die optische Achsenebene liegt vermutlich parallel {010}.

o-Methoxy-m-methyl-α-anilidoäthyl-Benzol, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3) \cdot CH(CH_3)-NH-C_6H_5$.

Aus Ligroïn scheiden sich dicke, farblose, stark lichtbrechende Kristalle von tafeligem oder prismatischem Habitus aus. Schmelzpunkt = 78°. Rhombisch-holoedrisch mit $a:b:c = 0,3301:1$. Beobachtete Formen: {001} vorherrschend, sodann a{100}, b{010}, m{110}. Die Flächen sind meist gekrümmt, genaue Winkelmessungen sind deshalb schwer zu erhalten.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$a:m = 100:110$	18° 16′	—
$b:m = 010:110$	71 44	71° 44′

Alle übrigen Winkel = 90°. Gute Spaltbarkeit ‖ {100} und {010}. Die optische Achsenebene ist (100) mit der b-Achse als erster Bisektrix. Der optische Achsenwinkel ist sehr klein, die Dispersion $\varrho > v$ äußerst groß. $2H$ in Öl ($n = 1,54$) etwa 48° für rotes, etwa 25° für violettes Licht. Auf {001} wurden rechtwinklige Korrosionsfiguren erhalten. Dichte bei 16° C = 1,098.

o-Oxy-benzyliden-Anilin, $C_6H_4(OH) \cdot CH = N-C_6H_5$.

Kristalle dieser Verbindung, die durch Behandeln von Anilin mit Salicylaldehyd bei 100° erhalten worden waren, haben schon L. Duparc und A. Le Royer gemessen (Bull. soc. fr. **14**, 50 [1891], siehe Groth 5, 163). Jedoch ist in ihrer Arbeit das Achsenverhältnis irrtümlich nicht richtig angegeben; es sollte heißen $a:b:c = 2,1922:1:4,586$ statt $0,4586:1:2,1922$. (Es sind folglich die a- und c-Achsen vertauscht und das Verhältnis $a:b$ zehnmal zu klein angegeben.) Von Anselmino (loc. cit.) auf die gleiche Weise hergestellte Kristalle sind von Jaeger (loc. cit.) gemessen worden. Nach Jaeger ist die Substanz dimorph. Aus Methylalkohol scheiden sich große, gelbe, platte Kristalle der weniger stabilen, rhombischen α-Modifikation aus. Sie sind identisch mit denen, die Duparc beschrieben hat. Jaeger wählt jedoch eine andere Aufstellung, es erhält die Form {001} (Duparc)

das Symbol {010}. Die Resultate der Messungen lauten: Rhombisch-holoedrisch mit $a:b:c = 0,4729:1:0,2188$. Beobachtete Formen: $o\{111\}$, $b\{010\}$ und $m\{130\}$.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$o:o = 111:1\bar{1}1$	22° 28½′	—
$o:o = 111:\bar{1}11$	48 39	—
$o:o = 111:11\bar{1}$	125 55	125° 47′
$o:b = 111:010$	78 46	78 46
$m:b = 110:010$	34 59½	35 11

Keine deutliche Spaltbarkeit. Dichte bei 16° C = 1,087. Topische Parameter: $\chi:\psi:\omega = 5,7005:12,0539:2,6375$. Schmelzpunkt = 50,5.

Durch Umkristallisieren der α-Form aus Ligroïn erhält man meist lange, gelbe, stark doppelbrechende Nadeln der monoklinen β-Modifikation. Die Resultate der Messungen lauten: Monoklin-holoedrisch mit $a:b = 2,4641:1$; $\beta = 153° 57\frac{1}{2}$. Beobachtete Formen: $m\{110\}$, $a\{100\}$, $c\{001\}$, dazu noch zwei Formen, die nicht näher bestimmt werden konnten; es wäre vielleicht zweckmäßiger, das stark geneigte c nicht zur Basis zu nehmen.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$m:a = 110:100$	47° 15′	—
$a:c = 100:001$	26 2½	—
$m:c = 110:001$	52 40	52° 25′

Keine deutliche Spaltbarkeit. Dichte bei 17° C = 1,184.

α-Anilido-o-äthylanisol, $C_6H_4(OCH_3)\text{—}CH(CH_3)\text{—}NH\text{—}C_6H_5$ (Benzolring mit $CH(CH_3)—NH—C_6H_5$ und OCH_3),

entsteht aus der eben beschriebenen Verbindung mit Hilfe von Methylmagnesiumjodid und kristallisiert aus Ligroïn in schlecht ausgebildeten, nur annähernd meßbaren, stark lichtbrechenden nach der c-Achse gestreckten Nadeln von rhombisch-holoedrischer Symmetrie. $a:b:c = 0,884:1:0,465$. Beobachtete Formen: $t\{110\}$, $m\{320\}$, $p\{210\}$, $n\{520\}$, $q\{011\}$.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$t:t = 110:\bar{1}10$	97° 4′	—
$q:q = 011:0\bar{1}1$	49 51	—
$t:m = 110:320$	11 12	11° 0′
$m:p = 320:210$	6 22	6 37
$p:n = 210:520$	8 40	8 31

Dichte bei 18° C = 1,141. Topische Parameter: $\chi:\psi:\omega = 6,6649:7,5395:3,5059$.

p-Methoxy-benzal-Anilin (Anisal-Anilin), $OCH_3\text{—}C_6H_4\text{—}CH = N\text{—}C_6H_5$,

wurde aus Anisaldehyd und Anilin erhalten. Aus Ligroïn kristallisieren farblose, gut entwickelte, vollkommen durchsichtige nach der c-Achse gestreckte,

dicke Prismen von monoklin-holoedrischer Symmetrie. $a:b:c = 1{,}5745:1:0{,}8063$; $\beta = 114^\circ 39'$. Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $q\{011\}$, $r\{\bar{2}01\}$, $o\{\bar{2}11\}$, $m\{110\}$, $a\{100\}$.

Winkelwerte	Beobachtet	Berechnet
$c:a = 001:100$	65° 21′	—
$c:q = 001:011$	36 14	—
$m:m = 110:1\bar{1}0$	110 6½	—
$c:r = 001:\bar{2}01$	58 30½	58° 23½′
$o:r = \bar{2}11:\bar{2}01$	33 57½	33 51
$m:q = 110:011$	47 18	47 22½
$o:m = \bar{2}\bar{1}1:\bar{1}\bar{1}0$	44 7	43 54
$c:m = 001:110$	76 7½	76 10½
$m:q = 1\bar{1}0:0\bar{1}1$	73 3	73 2¼

Vollkommen spaltbar nach $\{001\}$. Die Auslöschungsschiefe auf m beträgt in bezug auf die c-Achse $22\frac{1}{2}^\circ$. Dichte bei 17° C = 1,165. Topische Parameter: $\chi:\psi:\omega = 8{,}4931:5{,}3942:4{,}3494$. Schmelzpunkt = 63°.

Dibenzyl (**α, β-Diphenyläthan**), $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$.

Für diese monoklin-holoedrisch kristallisierende Substanz ermittelten K. Becker und H. Rose (Zeitschr. f. Physik **14**, 369—373 [1923]) röntgenographisch mittels der Drehkristallmethode das Achsenverhältnis zu:

$$\left.\begin{array}{l} a = 12{,}7\ \text{Å} \\ b = 6{,}1\ \text{»} \\ c = 7{,}4\ \text{»} \\ \beta = 119^\circ \end{array}\right\} \begin{array}{l} a:b:c = 2{,}082:1:1{,}211 \\ V = 503\ \text{Å}^3.\ \text{Für zwei Moleküle ist } d = 1{,}185. \end{array}$$

In der gleichen Arbeit geben die Forscher an für das monoklin-holoedrisch kristallisierende

Stilben (**α, β-Diphenyläthen, Toluylen**), $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$,

$$\left.\begin{array}{l} a = 9{,}6\ \text{Å} \\ b = 8{,}9\ \text{»} \\ c = 12{,}6\ \text{»} \\ \beta = 118^\circ 40' \end{array}\right\} \begin{array}{l} a:b:c = 1{,}077:1:1{,}415 \\ V = 945\ \text{Å}^3.\ \text{Für vier Moleküle ist } d = 1{,}246 \end{array}$$

Für

Benzil ($C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$), (**Dibenzoyl, $\alpha\beta$-Diketo-$\alpha\beta$-diphenyläthan**),

das rhomboedrisch enantiomorph kristallisiert:

$$\left.\begin{array}{l} a = 8{,}15\ \text{Å} \\ c = 13{,}46\ \text{»} \end{array}\right\} \begin{array}{l} a:c = 1:1{,}652 \\ V = 730\ \text{Å}^3.\ \text{Für drei Moleküle ist } d = 1{,}415. \end{array}$$

Aus diesem dreifach primitiven trigonalen Prisma ergibt sich das einfach primitive Grundrhomboeder mit einer Kantenlänge $r = 6{,}52$ Å und dem Kantenwinkel $\alpha = 77{,}52^\circ$. $V = 243$ Å³ mit einem Molekül.

Über den Nachweis der Piezoelektrizität durch Schwingungen im hochfrequenten elektrischen Wechselfeld siehe den Artikel von M. v. Laue (diese Zeitschr. **63**, 312—315 [1926]).

Um die Frage nach der Möglichkeit tautomerer Umlagerung in völlig trockenem Zustande und in indifferenter Atmosphäre zu beantworten, wählten K. Schaum und W. Rörig (Zeitschr. f. anorg. Chem. **132**, 77—89 [1924]) für die Untersuchung von Umwandlungsvorgängen im kristallisierten Zustande die Monocarbonsäure des Benzils, die

Benzilorthocarbonsäure, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_4.CO_2H$.

Das Präparat wurde nach der Vorschrift von C. Graebe und P. Juillard dargestellt (Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21**, 2003 [1888], **23**, 1344 [1890]). Durch Kristallisation aus Lösungen bei niederen Temperaturen erhält man meist die weiße Form; sie entsteht in gut kristallisierter Beschaffenheit beim langsamen Verdunsten einer heiß gesättigten Chloroformlösung. Die gelbe Modifikation erhält man in guten Kristallen durch Erhitzen der Säure mit Benzol im Einschmelzrohr auf 170° und Erkaltenlassen. Der Schmelzpunkt der gelben Form liegt bei 143,5°, derjenige der weißen zwischen 125 und 130°. Nach dem Schmelzen der weißen Modifikation tritt Kristallisation zur gelben Säure ein. Schmelzen, Lösungen und Dämpfe der Benzil-*o*-carbonsäure verhalten sich unär-pseudobinär; z. B. findet man den Erstarrungspunkt der Gleichgewichtsschmelze bei 142,0°. Die Säure ist von A. Smits als Prototyp für den enantiotropen Polymorphismus erörtert worden (Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 421 [1911], **82**, 657 [1913], **83**, 221 [1913], **84**, 250 [1913]). Siehe ferner: »Die Theorie der Allotropie« (Leipzig, Barth 1921).

C. A. Soch gibt an, daß bei 50° die Umwandlung gelb → weiß und bei 75° die Umwandlung weiß → gelb erfolge, und daß sie durch eine geringe Menge von Chloroform beschleunigt werde (Journ. f. phys. Chem. **2**, 364 [1898]). Schaum-Rörig haben bei einstündigem Erhitzen eines Gemenges beider Formen auf 75°, sowie auf 60 bzw. 50° keine Umwandlung feststellen können, auch nicht in einer Chloroformatmosphäre; die von Soch beschriebene reversible Umwandlung bei ungefähr 63° scheint nur bei Anwesenheit merklicher Mengen eines Lösungsmittels einzutreten. Oberhalb 100° wandeln sich die aus Chloroform erhaltenen Kristalle der weißen Säure ziemlich schnell in die gelbe Form um. Um die Umwandlungsfähigkeit bei Abwesenheit von Flüssigkeits- und Dampfspuren zu untersuchen, wurden mit fein gepulverter weißer Säure Versuche angestellt, wobei das Präparat vor dem Erhitzen entweder mittels eines getrockneten Luftstromes bei 50° und 100 mm Druck behandelt oder längere Zeit in einem mit der Hochvakuumpumpe verbundenen Rohr im Wasserbade auf etwa 55° gehalten wurde. In beiden Fällen erfolgte bei nachfolgendem Erhitzen zwischen 110—115° Umwandlung in die gelbe Form. Sodann wurde ein Präparat weißer Säure bei 0,0004 mm der Sublimation unterworfen; bei einer Wasserbadtemperatur von 100° bildete sich an den kälteren Stellen des aus dem Bad herausragenden Rohrteiles eine deutliche Schicht von weißer Säure, während direkt oberhalb des Wasserspiegels ein gelber Anflug entstand. Beim Erhitzen des weißen Sublimats auf 100° trat Umwandlung in die gelbe Form ein. Bei einem analogen Versuch mit gelber Säure wurde nur die Bildung eines gelben Beschlages in den kalten Rohrteilen beobachtet. Aus alkoholischer Lösung entstandene Drusen zeigten nach sechsjährigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur deutlich beide Formen nebeneinander: klare farblose und klare gelbe Säulen, daneben undurchsichtige weiße Säulen. Beim Erhitzen

auf etwa 130° werden die farblosen Kristalle trüb und gelb, die klaren, gelben verändern sich bei dieser Temperatur nicht. Die farblosen Säulen gehören dem rhombischen System an; sie zeigen Pinakoide (bisweilen mit Prisma kombiniert) und Doma[1]); der Winkel zwischen den Domenflächen beträgt annähernd 106°, der zwischen Pinakoid und Doma beiderseits etwa 127°. Auf den Pinakoiden wurde gerade Auslöschung beobachtet, auf dem mit dem Doma tautozonalen Pinakoid das Achsenbild eines zweiachsigen Kristalls. Die gelbe Modifikation kristallisiert monoklin; die Kristalle zeigen Pinakoid, Prisma, Klinodoma, Orthodoma und Basis. Der Winkel zwischen Basis und Doma scheint etwa 128°, der zwischen Prisma und Basis etwa 116° zu betragen. Die Auslöschung ist auf dem Pinakoid eine gerade, auf dem Prisma eine schiefe. Die Kristalle zeigen starken Pleochroismus gelb-weiß, die stärkste Absorption erfolgt in der Richtung der *c*-Achse (Längsstreckung). Beide Kristallarten haben ähnlichen Habitus. Bei längerer Belichtung nehmen die weißen Kristalle eine im Dunkeln nicht verschwindende gelbliche Färbung an.

Dibromobenzalacetophenon, $C_6H_5—CBr{=}CBr—CO—C_6H_5$.

Kristalle dieser Verbindung sowie der entsprechenden Jodverbindung hat Ch. Dufraisse hergestellt (Bull. soc. fr. minéral. **44**, 65—66 [1921]). Beide Kristallarten sind miteinander isomorph und gehören dem hexagonalen System an. An Kristallen der Bromverbindung wurden folgende Kombinationen beobachtet: 1. $\{10\bar{1}0\}$ und $\{10\bar{1}1\}$, 2. $\{10\bar{1}1\}$-Flächen an beiden Enden ausgebildet, 3. hemimorphe Kristalle, die an einem Ende $\{10\bar{1}1\}$-Flächen zeigen, am anderen $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$, $\{10\bar{1}3\}$, und stark entwickelte Basis, 4. hemimorphe Kristalle mit einer Pyramide und der Basis. Die Hemimorphie kennzeichnet sich nicht nur durch die Ausbildung einiger Kristalle, sondern auch durch pyroelektrische Erscheinungen und durch Korrosionsfiguren. Die Jodverbindung tritt in zwei Modifikationen auf.

II. Verbindungen mit 3 Benzolringen.

Triphenylphosphinoxyd, $O:P\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$.

Kristalle, die schon vor vielen Jahren hergestellt worden waren (A. Michaelis und H. v. Soden, Ann. Chem. [Liebig] **229**, 306 [1885]), untersuchte G. Greenwood (Mineral. Mg. **20**, 393—405 [1925]). Schmelzpunkt = 153° C. Dichte = 1,206. Rhombisches System; die anwesenden Formen deuten auf Holoedrie. $a:b:c = 0{,}630:1:0{,}390$.

Winkel	Grenzwerte	Mittel	Berechnet
010 : 110	57°40′—57°59′	57°47′	—
211 : $2\bar{1}\bar{1}$	81 43 —82 21	81 55	—
110 : $2\bar{1}\bar{1}$	59 3 —59 13	59 9	59°12′
010 : 211	75 58 —76 43	76 18	76 14

Die gelben Kristalle sind tafelig ausgebildet. {010} ist vorherrschend. Gute Spaltbarkeit nach {201} und {001}. Die spitze Mittellinie ist die *c*-Achse. Die optische Achsenebene ist (010). Starke negative Doppelbrechung. $\varrho > v$.

[1]) Die Bezeichnungen Prisma, Doma usw. sind direkt der Arbeit entnommen und beziehen sich auf die ältere, heute nicht mehr gebräuchliche Nomenklatur.

Triphenylbismutindichlorid, $(C_6H_5)_3 . BiCl_2$.

Die Resultate kristallographischer und optischer Untersuchungen hat G. Greenwood in dieser Zeitschr. (60, 311—315 [1924]) veröffentlicht.

R. F. Weinland hat mit seinen Mitarbeitern eine Reihe von Brenzkatechinschwermetallsäuren und -salzen hergestellt. Die folgenden, 3 Benzolringe enthaltenden Verbindungen hat P. J. Beger kristallographisch untersucht (Centralbl. f. Min. 1920, 129—142):

Tribrenzkatechinarsensäure, $[O : As(O . C_6H_4 . O)_3]H_3 + 4 H_2O$[1],

kristallisiert aus heißer wässeriger Lösung der Komponenten. Schmelzpunkt etwa bei 103°. Sinterung beginnt aber schon bei 60°. Rhombisch holoedrisch. $a : b : c = 0{,}958 : 1 : 0{,}988$. Farblose, glasglänzende Kriställchen von im Mittel 1 mm Durchmesser; dicktafelig nach {100} oder nahezu isometrisch. Im Licht sich bläulich schwärzend, an der Luft leicht verwitternd. Beobachtete Formen: {100}, {010}, {001}, {110}, {111}; davon die letztere nur ausnahmsweise auftretend.

Gemessen:

$a : b$	$= 100 : 010 =$	90°		$*b : m$	$= 010 : 110 =$	46° 12′
$*a : m$	$= 100 : 110 =$	43 45′		$b : o$	$= 010 : 111 =$	54 37
$a : c$	$= 100 : 001 =$	90		$*o : m$	$= 111 : 110 =$	35 3
$*a : o$	$= 100 : 111 =$	53 48		$o : c$	$= 111 : 001 =$	55 4
$b : c$	$= 010 : 001 =$	90				

Spaltbarkeit vollkommen nach den 3 Pinakoiden. Ätzfiguren auf {010} disymmetrisch. Optische Orientierung: $c = n_\gamma = 1$. Mittellinie, $b = n_\beta$, $a = n_\alpha$. Alle Richtungen farblos. Für Natriumlicht: $n_\gamma = 1{,}610$, $n_\beta = 1{,}582$, $n_\alpha = 1{,}563$; $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}047$. Achsenebene ∥ (010). $2\,V_{Na} = 79° 52'$ (gemessen) $= 80° 16'$ (berechnet aus den Brechungsindizes). Starke Dispersion $\varrho > v$.

Chromsalz der Tribrenzkatechinarsensäure,

$$[O : As(O . C_6H_4 . O)_3]_3 {}^{Cr}_{H_6} + 12 H_2O,$$

kristallisiert kubisch. Die Kristalle sind, wohl infolge Zersetzung, oberflächlich matt und grauschwarz, auf frischen Bruchflächen dagegen glasglänzend und grünlichschwarz. Beobachtete Formen: {100} und {111}. Zwillinge nach (111) sind häufig. Undeutliche Spaltbarkeit nach {100}. Dünne Splitter erscheinen im durchfallenden Lichte blaugrün durchsichtig, im auffallenden eisengrau bis schwarz, metallartig. $n =$ etwa 1,61.

Kobaltsalz der Tribrenzkatechinarsensäure,

$$[O : As(O . C_6H_4 . O)_3]_2 {}^{Co}_{H_4} + 8 H_2O.$$

Kubisch paramorph. Die sehr kleinen Kristalle von stumpf rötlichvioletter Farbe zeigen die Kombination von Würfel, Oktaeder, Rhombendodekaeder und Pentagondodekaeder. Im durchfallenden Lichte sind sie fast farblos bis schwach pfirsichblütfarben getönt. n schätzungsweise $= 1{,}595$.

1) Weinland und Heinzler, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **52**, 1316 (1919).

Nickelsalz der Tribrenzkatechinarsensäure,

$$[O:As(O.C_6H_4.O)_3]_2\frac{Ni}{H_4}+8H_2O,$$

kristallisiert kubisch (paramorph?). Stark ausgebildet ist der Würfel, daneben schwach das Oktaeder und das Rhombendodekaeder, vielleicht tritt auch in einzelnen Fällen das Pentagondodekaeder hinzu. Vollkommen spaltbar nach {100}. Die Farbe ist im durchfallenden Lichte schwach apfelgrün, im auffallenden türkisblau. n bei 20° = 1,602.

Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$.

Zweimal aus Alkohol umkristallisierte Kristalle der stabilen, rhombisch hemimorphen Modifikation, welche den von P. Groth (Chem. Kristall. 5, 288) in den Fig. 2655 und 2658 dargestellten Habitus zeigten, wurden von H. Mark und K. Weissenberg (Zeitschr. f. Physik 17, 347—350 [1923]; siehe auch ebenda 16, 22 [1923], 24, 68 [1924]) vermessen. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten, wobei für die Berechnung der Winkel das von Groth angegebene Achsenverhältnis $a:b:c = 0,5716:1:0,5867$ benutzt wurde.

Winkel	Berechnet	Mittel aus 4 beobacht. Winkeln
$l:b = 021:010$	40° 26′	40° 50′
$s:b = 034:010$	66 15	66 45
$q:b = 011:0\bar{1}1$	60 0	59 35
$a:b = 100:010$	90 0	90 15

Der Schmelzpunkt der Kristalle wurde zu 92° bestimmt und für ihre Dichte nach der Schwebemethode der Wert 1,05 gefunden. Die chemische Zusammensetzung der Substanz ergab sich aus einer von Pregl ausgeführten Analyse zu $C = 93,27$, $H = 6,41$ (berechnet für $C_{19}H_{16}: C = 93,44$, $H = 6,56$). An diesem chemisch und goniometrisch sorgfältig geprüften Material wurde eine Röntgenanalyse durchgeführt. Aus den erhaltenen Resultaten ergeben sich die Dimensionen des Elementarkörpers zu $a = 15,16$, $b = 26,25$, $c = 7,66$ und daraus das Achsenverhältnis zu $a:b:c = 1,152:2:0,584$. Mit dem goniometrisch gemessenen Achsenverhältnis stimmt es hinreichend überein, wenn man die c-Achse des letzteren halbiert. Zahl der Molekeln im Elementarkörper = 8.

Triphenylmethan ist auch von K. Becker und H. Rose röntgenspektroskopisch untersucht worden (Zeitschr. f. Physik 14, 369—373 [1923]; 17, 351—352 [1923]). Infolge einer Ungenauigkeit in der Vermessung des Plattenabstandes enthält jedoch ihre Arbeit einige Fehler, die dann späterhin von K. Becker (ebenda 24, 65—68 [1924]) berichtigt wurden. Die endgültig bestimmten Werte sind: $a = 14,52$ Å, $b = 12,81$ Å, $c = 7,42$ Å (Fehlergrenze ± 1,0%). $a:b:c = 1,133:1:0,578$. $V = 1380$ Å^3, was für $d = 1,152$ (gemessen 1,132) 4 Moleküle ergibt. Die von Mark und Weissenberg doppelt so groß angegebene Zahl der Molekeln im Elementarbereich hat ihren Grund darin, daß diese Forscher auch die b-Achse doppelt so groß angeben.

Durch Schwingungen im hochfrequenten elektrischen Wechselfeld sind in Triphenylmethan piezoelektrische Erscheinungen nachgewiesen worden (siehe den Artikel von M. v. Laue in dieser Zeitschr. 63, 312—314 [1926]).

Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3C(OH)$.

Aus den Resultaten einer röntgenspektroskopischen Untersuchung berechneten K. Becker und H. Rose (Zeitschr. f. Physik 14, 369—373 [1923]) für diese dem trigonalen System angehörende Substanz die Werte:

$$\left.\begin{array}{l} a = 16{,}5\ \text{Å} \\ c = \ \ 8{,}8\ \text{Å} \end{array}\right\} a : c = 1 : 0{,}534.$$

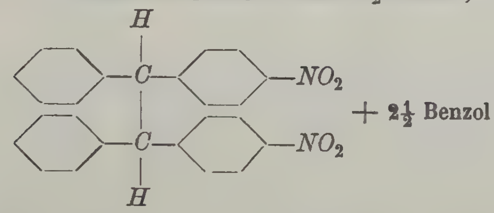
$V = 2070\ \text{Å}^3$. Für 6 Moleküle ist $d = 1{,}234$.

Aus dem dreifach primitiven trigonomen Prisma ergibt sich die Kante des Grundrhomboeders zu $r = 13{,}3$ Å und der Kantenwinkel $\alpha = 109°$. $V = 690\ \text{Å}^3$ mit 2 Molekülen. Die gemessenen und berechneten Abschnitte der c-Achse stehen im Verhältnis $0{,}6984 : 0{,}534 = 4 : 3$.

III. Verbindungen mit vier Benzolringen.

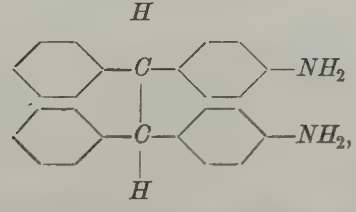
Die Verbindungen:

Iso-*p*-*p'*-dinitro-tetraphenyl-Äthan.2½ Benzol,



und

Iso-*p*-*p'*-diamido-tetraphenyl-Äthan,



sind von P. Beger kristallographisch untersucht worden (siehe diese Zeitschr. 57, 303—307 [1922]).

B. Kondensierte mehrkernige aromatische Verbindungen.

I. Naphthalingruppe.

Zur Klärung der Frage, ob eine kristallographische Verwandtschaft besteht zwischen Naphthalin, α-Naphthol und β-Naphthol, unternahm E. Quercigh eine Untersuchung der reinen Verbindungen (Torino 1919).

Naphthalin, $C_{10}H_8$.

Aus Äthylalkohol und aus Schwefelkohlenstoff ausgeschiedene Kristalle zeigen den gleichen Habitus: sie sind meist mehr oder weniger tafelig nach der Basis und gestreckt nach der b-Achse, seltener nach [110]. Die Auf-

stellung, die Quercigh für die Kristalle vorschlägt, unterscheidet sich von derjenigen, die Groth-Negri angewandt haben. Es erhalten die Formen

von Groth-Negri	{001}	{110}	{$\bar{2}$01}	{$\bar{1}$11}	
die Symbole	c{001}	p{111}	a{100}	m{$\bar{1}$11}	nach Quercigh.

Beobachtet wurden die Kombinationen: 1. {001} mit {111}, 2. {001}, {111}, {100} und seltener 3. {001}, {100}, {111}, {11$\bar{1}$}.

Winkelmessungen ergaben folgende Resultate: Monoklin-holoedrisches System (mittels Ätzfiguren bestätigt). $a:b:c = 1,3787:1:2,4228$; $\beta = 94°18'$.

	Grenzen	Mittel	Berechnet
100 : 001	85° 28′ — 85° 55′	85° 42′	*
100 : 111	54 48 — 55 20	55 1	54° 58′
001 : 111	68 58 — 69 25	69 14	*
111 : 1$\bar{1}$1	98 7 — 98 32	98 23	*
$\bar{1}$00 : $\bar{1}$11	56 58 — 57 28	57 16	57 14
$\bar{1}$11 : $\bar{1}\bar{1}$1	101 50 — 102 17	102 5	102 2
001 : $\bar{1}$11	73 32 — 74 6	73 49	73 47
111 : 11$\bar{1}$	36 38 — 37 14	36 54	36 59

Die Kristalle sind leicht deformierbar unter kleiner Winkeländerung. Sehr gute Spaltbarkeit nach {001}, weniger gute nach {010}. Zwillinge mit der Normalen zu {001} als Zwillingsachse. Die opt. Achsenebene ist (010). Die Dichte wurde bei 10° zu 1,175 bestimmt. Für die topischen Parameter ergeben sich die Werte $\chi:\psi:\omega = 4,410:3,199:7,750$.

β-Naphthol (2-Oxynaphthalin), $C_{10}H_7(OH)$.

Aus verschiedenen Lösungsmitteln erhaltene Kristalle wurden von Quercigh gemessen. Die Orientierung, die er für die Kristalle wählt, ist eine andere als die von älteren Autoren angewandte.

Nachstehende Tabelle enthält die von Quercigh beobachteten Formen nebst den Symbolen, die diesen Formen in der Aufstellung von Groth und von Wyrouboff zukommen, und die aus den Winkelmessungen errechneten Achsenverhältnisse. β-Naphthol kristallisiert monoklin holoedrisch. Die Holoedrie ist durch Ätzfiguren bestätigt worden.

Groth	Wyrouboff	Quercigh
$a:b:c = 1,3688:1:?$	$a:b:c = 1,3694:1:1,7980$	$a:b:c = 1,3708:1:2,6540$
$\beta = 119°52'$	$\beta = 101°36'$	$\beta = 93°23'$
{001}	{001}	c{001}
{110}	{$\bar{1}$11}	p{111}
{$\bar{2}$01}	{$\bar{3}$01}	a{100}
{043}	{011}	q{023}
{021}	{032}	r{011}
{041}	{031}	s{021}

Die Formen vereinigen sich zu folgenden Kombinationen: 1) *cp*, 2) *cpa*, 3) *cpq*, 4) *cpqa* und seltener 5) *cpr*, 6) *cpar*, 7) *cpas*, 8) *cpaqs*. Der Habitus der Kristalle hängt vom Lösungsmittel ab. Meist sind sie tafelig nach der Basis; aus Benzol, Toluol, Xylol und Äthyläther scheiden sich tafelige Kristalle aus, die keine {*okl*}-Flächen aufweisen, ähnliche kristallisieren aus Chloroform, Methylalkohol und Äthylalkohol, nur sind hier die {111}-Flächen

seltener; aus Schwefelkohlenstoff erhält man die flächenreichsten Kristalle. Zwillinge mit der Normalen zu {001} als Zwillingsachse kommen vor. Gute Spaltbarkeit nach {001}, weniger gute nach {010}.

Winkelwerte	Beobachtet		Berechnet
	Grenzen	Mittel	
001 : 100	86° 20′—86° 54′	86° 37′	*
001 : 111	70 58 —71 30	71 14	*
001 : 023	60 4 —60 41	60 24	60° 29′
001 : 011	69 0 —69 33	69 16	69 19
001 : 021	78 57 —79 39	79 20	79 19
100 : 111	54 32 —55 1	54 47	54 49
100 : 023	88 2 —88 40	88 24	88 21
100 : 011	88 33 —89 16	88 53	88 48
100 : 021	89 5 —89 40	89 21	89 22
111 : $1\bar{1}1$	99 25—100 12	99 48	*
111 : 023	34 22 —34 43	34 32	34 30
100 : $\underline{\bar{1}00}$	6 40 — 6 49	6 42	6 46
111 : $\underline{\bar{1}1\bar{1}}$	37 26 —37 37	37 31	37 32

Die optische Achsenebene ist (010). Die Dichte wurde zu 1,263 bei 10° bestimmt. Die topischen Parameter erhalten die Werte: $\chi : \psi : \omega =$ 4,324 : 3,155 : 8,372.

α-Naphthol (1-Oxynaphthalin), $C_{10}H_7(OH)$.

Die Substanz kristallisiert monoklin, vermutlich holoedrisch. Die Angabe der Existenz einer rhombischen Modifikation (Wyrouboff, Bull. soc. fr. min. **13**, 73 [1890]) beruht auf einem Irrtum (siehe darüber auch W. Stortenbeker, diese Zeitschr. **55**, 373; H. Steinmetz, ebenda, 375 und Groths chem. Krist. **5**, 373). Nach Quercigh ist es schwierig gute Kristalle zu erhalten; ihr Habitus ist verschiedenartig in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, aus dem sie erhalten werden; oft sind sie tafelig ausgebildet nach c{001}, bisweilen stark gestreckt nach der b-Achse.

Beobachtet wurden von Quercigh die Formen:

{001}, {010}, {101}, {$\bar{1}01$}, {121}, {101};

sie werden in Groths Aufstellung zu

{001}, {101}, — {100}, {110}, —

und in Negris Aufstellung zu

{001}, {$\bar{2}01$}, — {$\bar{1}01$}, {$\bar{1}21$}, —

$a : b : c = 1,3831 : 1 : 2,4907$; $\beta = 92° 32'$.

Winkelwerte	Beobachtet		Berechnet
	Grenzen	Mittel	
001 : 100	87° 4′—87° 51′	87° 28′	*
001 : 101	58 45 —59 18	58 58	59° 2′
001 : $\bar{1}01$	62 38 —63 15	62 50	62 54
001 : 121	78 8 —78 46	78 28	*
101 : 121	66 53 —67 24	67 13	67 8
121 : $1\bar{2}1$	133 52—134 37	134 16	*
100 : 121	69 43 —70 26	70 4	70 1
100 : 101	28 10 —28 52	28 31	28 26
$\bar{1}00$: $\bar{1}01$	29 20 —29 58	29 47	29 38

Keine deutliche Spaltbarkeit beobachtet. Zwillinge mit der Normalen zu {001} als Zwillingsachse kommen vor. Die optische Achsenebene liegt parallel (010). Die Dichte wurde bei 10° zu 1,286 bestimmt. Die topischen Parameter ergeben sich zu $\chi : \psi : \omega = 4{,}416 : 3{,}193 : 7{,}952$.

Nachdem Quercigh die kristallographischen Eigenschaften der drei Verbindungen, Naphthalin, α- und β-Naphthol festgestellt hatte, unternahm er auch eine thermische Analyse der binären Systeme: Naphthalin + β-Naphthol, Naphthalin + α-Naphthol und α-Naphthol + β-Naphthol und stellte eine vollständige Mischbarkeit zwischen Naphthalin und β-Naphthol fest. Dagegen bildet α-Naphthol weder mit β-Naphthol noch mit Naphthalin Mischkristalle. Verfasser nimmt an, daß sich α-Naphthol auch in der Struktur von den beiden andern Verbindungen unterscheidet. Nach seiner Meinung wäre es vielleicht besser für α-Naphthol die kristallographische b-Achse halb so groß, als oben angeführt, zu nehmen. Das Achsenverhältnis wäre dann: $a : b : c = 2{,}7662 : 1 : 4{,}9814$; $\beta = 92° 32'$. Alle Formen würden ihre alten Symbole behalten mit Ausnahme von {121}, die zu {111} würde. Für die 3 Verbindungen gibt Quercigh folgende Schmelzpunkte an: für Naphthalin 79,75°, für β-Naphthol 122,75°, für α-Naphthol 95,5°. Im System Naphthalin—α-Naphthol liegt der eutektische Punkt bei 61° und 62 Mol.-% Naphthalin, im System α-, β-Naphthol bei 68,5° und 64 Mol.-% α-Naphthol.

Das Zustandsdiagramm des Naphthalins und β-Naphthols ist schon von mehreren Forschern untersucht worden. F. Küster (Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 357 [1895]) fand, daß die Liquidus-Kurve der Naphthalin—β-Naphtholmischkristallreihe sich einer geraden Linie nähert; E. Rudolfi (ebenda, 66, 705 [1909]) bestätigte das; er verfolgte außerdem die Abkühlungskurven bis zu Zimmertemperatur, wobei von ihm keine weiteren Haltepunkte beobachtet wurden; daraus schloß er, daß eine Entmischung der festen Lösung nicht stattfindet. K. W. Schmidt (Über das Verhalten einiger Mischkristallreihen gegen Wasser. Diss. Göttingen 1917) fand, daß zwischen den »Löslichkeitskurven«, die Küster (loc. cit.) für die Mischkristalle von Naphthalin und β-Naphthol ermittelt hat, und dem von Küster-Rudolfi ausgearbeiteten Zustandsdiagramm ein Widerspruch besteht. Eine erneuerte Aufnahme des Zustandsdiagrammes der beiden Verbindungen bestätigte Rudolfis Ergebnisse hinsichtlich der Lipuidus- und Solidus-Kurven. Dagegen wurde auf der Abkühlungskurve des β-Naphthols selbst ein Umwandlungspunkt gefunden; er liegt bei zirka 78° (± 10°). Die Umwandlung kann unter dem Heizmikroskop deutlich erkannt werden: Zwischen Objektträger und Deckglas geschmolzenes β-Naphthol weist größere Felder von einheitlicher Auslöschung auf. Bei etwa 78° zerfallen die ursprünglich größeren Kristalle in ein Haufwerk kleiner, ebenfalls doppelbrechender Kriställchen. Zusatz zu den Schmelzen selbst kleiner Naphthalinmengen setzt das spontane Kristallisationsvermögen stark herab. Aus den Ergebnissen, die Küster bei seinen Löslichkeitsversuchen der Mischkristalle erhalten hatte, und aus eigenen Befunden schließt Schmidt, daß sich die Mischkristalle der kontinuierlichen Mischkristallreihe bis herab zu 0,5 Mol. β-Naphthol bei der Abkühlung in einen β-naphtholärmeren Mischkristall und fast reines β-Naphthol spalten. In den Mischkristallen findet schon bei Zimmertemperatur Platzwechsel der Moleküle statt, so daß man den Mischkristallen aller β-Naphtholkonzentrationen durch genügend oft wiederholte Extraktionen mit Wasser alles β-Naphthol entziehen

kann. Nach Rudolfi (loc. cit.) bilden Naphthalin mit β-Naphthylamin ebenfalls eine lückenlose Mischkristallreihe; Schmidt fand, daß diese Mischkristalle gegen Wasser und Salzsäure dasselbe Verhalten zeigen wie diejenigen von Naphthalin mit β-Naphthol.

Unter Zuhilfenahme der von älteren Autoren angegebenen kristallographischen Daten versuchte W. L. Bragg die Kristallstruktur mehrerer organischer Verbindungen zu bestimmen. Für die monoklin-prismatischen Kristalle des Naphthalins mit $a:b:c = 1{,}377:1:1{,}4364$; $\beta = 122^\circ 49'$ (Groth 5, 363) ergaben sich nach Bragg (Proc. Phys. Soc. London 34, 33—50 [1922], siehe auch »X-Rays and Crystal Structure«, London 1924) die Dimensionen des Elementarparallelepipeds zu: $a = 8{,}34$, $b = 6{,}05$, $c = 8{,}69$ Å. $n = 2$. Röntgenometrisch wurden folgende Winkelwerte erhalten:

	Gefunden	Berechnet
$100:00\bar{1}$	57° 11′	57° 16′
$110:11\bar{1}$	36 32	36 34
$20\bar{1}:001$	85 45	85 48
$021:001$	67 47	67 35
$20\bar{1}:10\bar{1}$	30 21	30 23
$210:21\bar{1}$	24 12	24 24

Der Einheitskörper von α-Naphthol enthält nach ihm 4 Moleküle. Seine Dimensionen sind: $a = 13{,}1$, $b = 4{,}9$ und $c = 13{,}4$ Å; $\beta = 117^\circ 10'$. Für den ebenfalls 4 Moleküle enthaltenden Elementarkörper des β-Naphtols gibt Bragg an: $a = 11{,}7$, $b = 4{,}28$, $c = 17{,}4$ Å; $\beta = 119^\circ 48'$.

P. Schläpfer und W. Fioroni haben die Verbrennungswärme von Naphthalin neu bestimmt (Helvet. Chim. Acta 6, 713—729 [1923]). In nachstehender Tabelle sind die von ihnen ermittelten Werte mit den wichtigsten in der Literatur vorhandenen Daten zusammengestellt.

Autoren	Literaturangabe	Bestimmungsart	Werte aus der Originalarbeit	Wägung in Luft cal. 15° pro g
Berthelot und Luginin	A. [6] **13**, 326 (1888)	Gewöhnliche kalorimetr. Methode	—	9707
Stohmann, Kleber und Langbein	J. pr. [2] **40**, 128 (1889)	Gewöhnl. kalorimetr. Methode mit Strahlungskorrekturen	—	9628,3
Wrede[1])	Z. ph. Ch. **75**, 81 (1911)	Absol. elektr. Eichung mit Strahlungskorrekturen	40314 Joule	—
Dickinson[2])	Bull. Bureau of Stand. **11**, 190 (1915)	Absol. elektr. Eichung gewöhnl. u. adiab. Arbeitsweise	9622 cal. 20° Luft	9612

1) 45 Atm. Druck 16—19,4°.

2) Dickinson setzt 4,181 Joule = 1 cal. 20° und gibt $\frac{\text{cal. } 20^\circ}{\text{cal. } 15^\circ} = 0{,}99909$.

Autoren	Literaturangabe	Bestimmungsart	Werte aus der Original-arbeit	Wägung in Luft cal. 15° pro g
Richards u. Davis	Am. Soc. **42**, 1599 (1920)	Relativ, adiab. Eich. durch Verbrennung von Benzoesäure, Naphthalin u. Rohrzucker. 1 g Substanz gab Temperaturerhöhung von	3,6181°	—
Henning	Z. ph. Ch. **97**, 467 (1921)	Durch Berechn. aus versch. Wert. d. Lit. ohne eigene experimentelle Grundlagen	9617	9625,5
Verkade und Mitarbeiter	R. **41**, 241 (15. V. 1922) R. **42**, 105 (15. V. 1923)	Relativ, gewöhnliche Methode	—	9614
Swietoslawski u. Storczewska[1]	Bl. [4] **31**, 654 (1922)	Relativ. Mittel aus adiab. und gewöhnl. Bestimm. Temp.-Erhöh. pro g	1,6496°	
Schläpfer und Fioroni	—	Relativ. Ber. n. Roth		9617,5
		Ber. n. Regnault-Pfaundler.		9614,4
		Adiab. Methode		9613,1

K. Becker und W. Jancke (Zeitschr. f. phys. Chem. **99**, 242—266 [1921]) »berechneten« aus einem Röntgenogramm für Naphthalin (gepreßte Substanz) das Achsenverhältnis zu $a : b : c = 1{,}530 : 1 : 1{,}365$; $\beta = 116{,}50°$ (monoklin).

β-Tetrachlor-α-Ketonaphthalin.

Nach Zincke (Ber. Deutsch. chem. Ges. **21**, 1041 [1888], siehe auch W. Marckwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 143 [1899]) gibt es 2 Stoffe, denen folgende Konstitutionsformeln zukommen:

CH CO — *CH CO*
CH C CCl_2 und *CH C CCl*
CH C CCl — *CH C CCl*.
CH CCl — *CH* CCl_2

Der eine von ihnen zeichnet sich durch seine phototropen Eigenschaften aus. An einzelnen Kristallindividuen der phototropen Substanz untersuchte F. Weigert die Effekte, welche die Bestrahlung mit Licht bei ihr hervorruft (Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 222—237 [1918]). Es ergab sich, daß außer der charakteristischen rotvioletten Färbung der Kristalle durch Be-

[1] Frühere Messungen zu tief. Am. Soc. **39**, 2595 (1917).

lichtung mit kurzwelligem Licht keine kristallographische Eigenschaft irgendeine merkliche Veränderung erleidet. Das Achsenverhältnis der rhombisch-holoedrischen Kristalle bleibt auch bei starker Erregung praktisch konstant. An aus Benzol ausgeschiedenen, farblosen Kristallen wurde bestimmt: $a:b:c = 0{,}725:1:0{,}504$ und an ihnen folgende Formen beobachtet: {110} habitusbestimmend, außerdem immer anwesend {111}, sodann häufig auftretend {001}, {010} und {011}. Laue-Röntgenogramme, die an unerregten und an stark durcherregten Kristallen in den verschiedenen Achsenrichtungen aufgenommen worden waren, zeigten keine merklichen Unterschiede. Das Absorptionsspektrum der Kristalle ist sehr verschieden, je nachdem der elektrische Vektor der hindurchtretenden, linear polarisierten Strahlung in Richtung der c-Achse (Prismenkante) oder in irgendeiner Richtung der a-b-Ebene schwingt. Im unerregten Kristall wurden im ersten Fall zwei Absorptionsbanden bei 395 und 375 $\mu\mu$, im zweiten Fall eine bei 420 $\mu\mu$ einsetzende Endabsorption beobachtet. Im erregten Zustand war in der c-Richtung das Absorptionsspektrum mit den beiden Banden unverändert, in der a-b-Ebene war die Absorption sehr stark gewachsen und im sichtbaren Gebiet im Gelbgrün hatte sich eine neue Absorptionsbande gebildet, welche die phototrope Färbung des Stoffes bedingt. Das Absorptionsspektrum der Lösungen des Stoffes in Äther und Benzol zeigte keine eigentlichen Banden, aber im langwelligen Ultraviolett zwei auffallende Stufen, welche an denselben Stellen lagen (etwa bei 400 und 380 $\mu\mu$) wie die beiden Kristallbanden. Hieraus folgert Verfasser, daß im Kristall die Atome in derselben Anordnung vorhanden sind wie in den Lösungen.

Die Erregung der Kristalle durch linear polarisiertes Licht ist stark, wenn der elektrische Vektor in der c-Richtung schwingt, und schwächer, wenn er in der a-b-Ebene schwingt, obwohl die Absorption in der c-Richtung eine geringere ist. Die Erregung eines Kristalles in der c-Richtung durch ein linear polarisiertes kleines Spektrum zeigte in der Gegend des Absorptionsminimums bei 390° ein Minimum. Hieraus folgert Verfasser, daß die Erregung durch Absorption im eigentlichen Molekül, das im Kristall und in Lösungen identisch ist, zustande kommt. Aus der Tatsache, daß die Färbung nur im Kristall und nicht in der Lösung beobachtet wird, daß es sich folglich bei der Phototropie um eine Erscheinung des kristallinischen Zustandes handelt, schließt Weigert, daß im Kristall durch die Bestrahlung zwischenmolekulare optische Beeinflussungen entwickelt werden, hervorgerufen durch Verschiebung von Atomgruppen. Eine Diskussion der Verschiebungseffekte in den beiden für das Tetrachlor-α-Ketonaphthalin möglichen Konstitutionsformeln ergibt, daß nur die erste Formel die beobachteten Erscheinungen erklärt.

Auch W. Marckwald (ebenda 381—383) ist der Ansicht, daß nach den Ausführungen von Weigert es fast für sicher angenommen werden kann, daß von den beiden von Zincke dargestellten Stoffen der phototropen Substanz die erste Konstitutionsformel zukommt und der andern, die keine Spur von Phototropie zeigt, die zweite.

α-Naphthylamin, $C_{10}H_7.NH_2$.

Der Elementarkörper der rhombischen Modifikation enthält nach W. L. Bragg 4 Moleküle. Seine Dimensionen sind: $a = 8{,}62$, $b = 14{,}08$, $c = 7{,}04$ Å. (Proc. Phys. Soc. London **34**, 33—50 [1922].)

E. Widmer hat kristallographische und optische Untersuchungen ausgeführt an Kristallen der **1-5- und 1-6-Naphthalindisulfosäuren,** $C_{10}H_6(SO_3)_2 \cdot H_2 + 4H_2O$, und der **Salze der 1-5-Naphthalindisulfosäure** folgender Metalle: *Li*, *K*, *Na*, NH_4, *Rb*, *Cs*, *Tl*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Pb*, *Mg*, *Co*, *Ni*, *Cu* und *Zn*. Die Resultate sind in dieser Zeitschrift veröffentlicht (**60**, 181 bis 248 [1924]).

J. A. Ambler hat eine Anzahl **α- und β-Naphthylaminsalze der Naphthalin-α-, β-, 1,5-, 1,6-, 2,6- und 2,7-Sulfosäuren und das Ferrosalz der Naphthalin-β-Sulfosäure** hergestellt. Kristallographisch-optisch hat sie E. T. Wherry untersucht (Journ. of Industrial and Engineering Chemistry **12**, 1081 I und II [1920]).

Nachstehende Tabelle enthält die Resultate der Untersuchungen von Wherry.

	α-Naphthylamin-Serie						Ferrosalz $Fe(C_{10}H_7SO_3)_2 \cdot 6H_2O$
	$C_{10}H_7NH_2 \cdot C_{10}H_7SO_3H$		$(C_{10}H_7NH_2)_2 \cdot C_{10}H_6(SO_3H)_2$				
Habitus	α Platten	β Nadeln	1,5 Platten	1,6 Stäbchen	2,6 Körner	2,7 Stäbchen	β Platten
n_α (für D)	1,552	1,600	1,600	1,583	1,583	1,560	1,500
n_β (für D)	?	1,650	?	1,730	1,640	1,650	?
n_γ (für D)	1,795	1,725	1,795	1,770	1,690	1,675	1,660
$n_\gamma - n_\alpha$ (für D)	0,243	0,125	0,195	0,187	0,107	0,115	0,160
gewöhnl. sichtbar	n_α u. n_γ	n_γ	n_α u. n_γ	n_α u. n_γ	mittl. n	n_α	n_α u. n_γ
Auslösch.	gerade	gerade	schiefe	17°	schiefe	gerade	gerade
Hauptzone	n. b.	+	n. b.	—	n. b.	—	n. b.
Interf.-Fig.	0	0	selten	gelegentl.	gelegentl.	selten	gelegentl.
2E	n. b.	n. b.	n. b.	groß	groß	n. b.	groß
opt. Char.	n. b.	+	n. b.	—	—	+	+

	β-Naphthylamin-Serie						Saures Salz (?)
	$C_{10}H_7NH_2 \cdot C_{10}H_7SO_3H$		$(C_{10}H_7NH_2)_2 \cdot C_{10}H_6(SO_3H)_2$				
Habitus	α Platten	β Platten	1,5 Platten	1,6 Nadeln	2,6 Platten	2,7 Stäbchen	1,5 Platten
n_α (für D)	1,620	1,640	1,631	1,550	1,610	1,530	1,550
n_β (für D)	1,670	?	1,647	1,700	1,634	1,700	1,700
n_γ (für D)	1,850 +	1,730	1,755	1,755	1,830	1,740	1,850 +
$n_\gamma - n_\alpha$ (für D)	0,230 +	0,090	0,124	0,205	0,220	0,210	0,300 +
gewöhnl. sichtbar	n_α u. n_β	n_α	n_α u. n_β	n_α	n_α u. n_β	n_α	n_α u. n_β
Auslösch.	gerade	n. b.	n. b.	gerade	40°	8°	n. b.
Hauptzone	+	n. b.	n. b.	—	±	±	n. b.
Interf.-Fig.	gewöhnl.	selten	gewöhnl.	gelegentl.	gewöhnl.	gewöhnl.	gelegentl.
2E	85°	n. b.	75°	groß	70°	groß	groß
opt. Char.	+	n. b.	+	—	+	—	+

In der Hoffnung, eine mehr oder weniger leichte und dabei befriedigende technische Trennungsmethode der in der Azofarbenindustrie wichtigen **β-Naph-**

thylamindisulfosäuren 2.6.8 und **2.5.7** aufzufinden, wurden von M. Braunschweig diese beiden Sulfosäuren und eine Reihe ihrer Salze vollkommen rein hergestellt und geprüft. Eine Beschreibung der erhaltenen Produkte findet sich in der Promotionsarbeit (Zürich E. T. H. 1922); die dort angegebenen kristallographischen Daten entstammen den Untersuchungen von E. Widmer.

Aus Wasser kristallisiert die 2.6.8-Säure in winzigen Nadeln mit 4 Mol. Kristallwasser, die 2.5.7-Säure in glänzenden Blättchen mit 5 Mol. H_2O. Aus konz. Salzsäure kristallisiert die 2.6.8-Säure in rosettenförmig aggregierten, kleinen, kurzen Nadeln. Die Kristalle gehören dem monoklinen System an; sie zeigen auf $\{010\}$ eine Auslöschungsschiefe von etwa 11—13°. Die 2.5.7-Säure bildet distelförmige Aggregate von langen Nadeln, die alle gerade Auslöschung zeigen. Sie kristallisiert demnach rhombisch.

Die normalen Salze werden durch Neutralisation der Säuren mit den entsprechenden Karbonaten dargestellt, die sauren Salze durch Einwirkung der berechneten Menge Karbonat. Letztere sind ganz allgemein sehr schwer löslich und gut kristallisiert.

Salze der 2.6.8-Naphthylamindisulfosäure.

Das normale Natriumsalz, 2.6.8 $C_{10}H_5NH_2(SO_3Na)_2 + 3\,H_2O$, kristallisiert in schön ausgebildeten Prismen aus sehr konzentrierten Lösungen. Bei 120° gibt es mehr als 2 Mol., bei 150° alles Kristallwasser ab.

Das saure Natriumsalz, $C_{10}H_5NH_2{}^{SO_3H}_{SO_3Na} + 4\,H_2O$, verliert alles Wasser bei 120°. Es kristallisiert in feinen langen Nadeln.

Das normale Kaliumsalz, 2.6.8 $C_{10}H_5NH_2(SO_3K)_2 + 2\,H_2O$, kristallisiert in glänzenden Prismen; bei 120° gibt es alles Kristallwasser ab.

Das saure Kaliumsalz, $C_{10}H_5NH_2{}^{SO_3H}_{SO_3K} + 2\,H_2O$, gibt das Wasser nur langsam und unvollständig ab. Es bildet sehr schöne rhombische Kristalle mit $\{110\}$, $\{100\}$ und $\{011\}$.

Das Ammoniumsalz kristallisiert in monoklinen Prismen mit $2\,H_2O$, die es bei 150° abgibt.

Das Magnesiumsalz, $C_{10}H_5NH_2(SO_3)_2Mg + nH_2O$, kristallisiert in feinen rhombischen Nadeln. Bei 120° verliert es 6, bei 150° 8 Mol. Wasser.

Die Erdalkalisalze kristallisieren mit 3 Mol. H_2O und bilden eine isomorphe Reihe monokliner, tafeliger Kristalle, der auch das Zink- und Kobaltsalz angehören. Sie treten meist mit den Formen $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$ und $\varrho\{10\bar{1}\}$ auf. Beim Zinksalz (mit $8\,H_2O$) dominiert $m\{110\}$ über $a\{100\}$.

Das Bleisalz ($1\,H_2O$) kristallisiert in kugeligen Aggregaten von kleinen Nadeln; bei 120° gibt es alles Kristallwasser ab.

Das Kobaltsalz ($8\,H_2O$) kristallisiert in schönen, roten, monoklinen Prismen. Bei 120° verliert es 6, bei 190° 8 Mol. H_2O und färbt sich dabei violett.

Das Nickelsalz ($6\,H_2O$) bildet radialstrahlige Aggregate monokliner, grüner Prismen. Bei 150° wird es unter Wasserabgabe hellgelb.

Salze der 2.5.7-Naphthylamindisulfosäure.

Das normale Natriumsalz ($6\,H_2O$) ist wegen seiner Leichtlöslichkeit sehr schwer zur Kristallisation zu bringen. Es bildet filzige Aggregate feiner Nadeln und löst sich bei schwachem Erwärmen im eigenen Kristallwasser. Das letzte Mol. H_2O gibt es jedoch erst oberhalb 150° ab. Das saure Natriumsalz, $C_{10}H_5NH_2{SO_3H \atop SO_3Na} + 4\,H_2O$, kristallisiert in garbenförmigen Aggregaten rhombischer Nadeln.

Das normale Kaliumsalz kristallisiert wie sein isomeres mit 2 Mol. H_2O, dagegen in rosettenförmig angeordneten rhombischen Nadeln. Bei 120° verliert es alles Wasser. Das saure Kaliumsalz, $C_{10}H_5NH_2{SO_3H \atop SO_3K} + 4\,H_2O$, bildet feine, kurze, rhombische Prismen. Bei 120° gibt es 3, bei 150° das letzte Mol. H_2O ab.

Das Ammoniumsalz ($3\,H_2O$) kristallisiert in rhombischen Prismen. Es gibt leicht alles Kristallwasser ab.

Das Magnesiumsalz ($8\,H_2O$) bildet wie das isomere Salz der 2.6.8-Säure schöne, prismatische Nadeln, die dem rhombischen System angehören. Es tritt in merkwürdigen kraterförmigen Aggregaten auf. Schon bei 120° gibt es fast alles Wasser ab.

Die Erdalkalisalze kristallisieren monoklin.

Das Calciumsalz ($4\,H_2O$) kristallisiert monoklin-pseudohexagonal; es zeigt die Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $o\{111\}$, $w\{\bar{1}1\bar{1}\}$, $r\{10\bar{1}\}$ und $c\{001\}$. Die Flächen der Prismenzone (a, m) bilden Winkel miteinander, die von 60° wenig abweichen. Der pseudohexagonale Charakter wird dadurch noch erhöht, daß die Flächen $o(111)$, $o'(1\bar{1}1)$ und $r'(\bar{1}01)$ mit $w(\bar{1}1\bar{1})$, $w'(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ und $r(10\bar{1})$ eine rhomboederähnliche Form bilden. Das Salz verliert 3 Mol. Wasser bei 120°, den Rest bei 150°.

Das Strontiumsalz ($4\,H_2O$) verhält sich beim Entwässern genau wie das Ca-Salz.

Das Baryumsalz ($3\,H_2O$) bildet kurze Nadeln, die bei 120° alles Wasser abgeben.

Das Zinksalz hat den gleichen Kristallwassergehalt (8 Mol.) wie das isomere Salz der 2.6.8-Säure.

Das Bleisalz ($6\,H_2O$) kristallisiert im Gegensatz zu seinem Isomeren sehr gut und leicht; es bildet schöne rhombische Prismen; bei 120° verliert es fast 5, bei 150° 6 Mol. H_2O.

In sehr ähnlichen, ebenfalls kurzen rhombischen Nadeln kristallisieren: das Cobaltsalz ($8\,H_2O$) und das Nickelsalz ($6\,H_2O$). Beim Erhitzen verhalten sie sich genau wie die entsprechenden Salze der 2.6.8-Säure.

Tetra-α-Naphthylzinn, $(C_{10}H_7)_4Sn$.

Von Ch. Meurice und E. De Vries (Bull. de l'Assoc. des Ing. Chimistes sortis de l'Inst. Meurice, nov.-dec. 1922 und janv.-févr. 1923) hergestellte Kristalle wurden von H. Buttgenbach einer optischen Untersuchung unterzogen, die folgende Resultate ergab (Mém. de la Soc. r. des sc. de Liège [3] 12 [1924]): Die zu Aggregaten vereinigten, sehr kleinen Plättchen gehören dem monoklinen System an. Außer der Tafelfläche $\{010\}$ zeigen sie noch $\{001\}$. Die optische Achsenebene liegt senkrecht auf $\{010\}$, die stumpfe Bi-

sektrix bildet auf {010} mit der Längsrichtung der Plättchen einen Winkel von 20°. Die spitze, negative Bisektrix steht senkrecht auf {010}. Hohe Doppelbrechung.

Acenaphthen, $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{array}\right.$

Für die Dimensionen des Elementarkörpers dieser rhombisch-holoedrisch kristallisierenden Verbindung gibt W. L. Bragg (Proc. Phys. Soc. London 34, 33—50 [1922]) folgende Werte an: $a = 8{,}32$, $b = 14{,}15$, $c = 7{,}26$ Å. $n = 4$.

Von K. Dziewónski und seinen Mitarbeitern wurden die Produkte, die bei der pyrogenen Destillation des Acenaphthen, $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ \cdot\\ CH_2\end{array}\right.$, entstehen, näher untersucht (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 45, 2493 [1912], 53, 2173 bis 2192 [1920] und Bull. de l'acad. des sc. de Cracovie 1916, 159). Außer dem Hauptprodukt, dem Acenaphthylen $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}CH\\ \cdot\cdot\\ CH\end{array}\right.$, bilden sich noch mehrere andere Produkte von viel komplizierterer Natur. Das wichtigste unter ihnen ist das

Leukacen,

das von den Autoren ursprünglich Pyracen benannt wurde (1916). In chemischer Hinsicht wird diese Verbindung aufgefaßt als ein peri-Di-acenaphthylen-Rhodacen[1]) von der Formel:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{c}CH\\ |\\ CH\end{array}\right\rangle C_{30}H_{16}\left\langle\begin{array}{c}CH\\ |\\ CH\end{array}\right\rangle C_{10}H_6.$$

In reinem Zustande ist Leukacen eine völlig farblose, feinkristallinische, seidenglänzende Substanz mit dem Schmelzpunkt = 250°. Über die Beschaffenheit der aus verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Kristalle teilt St. Kreutz (in Dziewónski 1920) folgendes mit:

Leukacen ist dimorph. Aus Benzol scheiden sich farblose, abgeplattete Kristalle von rektangulärem Umriß aus; sie sind optisch anisotrop; die Auslöschung ist gerade; mit der Längsrichtung fällt n_α zusammen. Nach ihrem Verhalten ist die Substanz wahrscheinlich rhombisch. Aus Nitrobenzol scheiden sich langgestreckte, hellgelbe Kristalle aus; an ihnen ist ein Flächenpaar von rhomboidischem Umriß sichtbar. Eine Auslöschungsrichtung bildet mit der längeren Kante des Rhomboids einen Winkel von $25\frac{1}{2}°$. Das Kristallsystem ist wahrscheinlich monoklin. Die längere Kante und die maximale Wachstumsrichtung der Kristalle wird zur kristallographischen c-Achse gewählt. $\measuredangle\,\beta = 130°$. Zwillinge nach (100) (bei der gegebenen Aufstellung) sind häufig. Kristalle von der gleichen Art wurden aus Xylol erhalten, doch sind sie farblos und mehr nadelförmig ausgebildet.

Ein weiteres Produkt, das bei der pyrogenen Destillation von Acenaphthen entsteht, ist das

1) Über Rhodacen siehe weiter unten.

Rhodacen, chinoid-peri-Dinaphthylen-Naphthalin, $C_{10}H_6 \equiv C_{10}H_4 \equiv C_{10}H_6$.

Es ist ein Umwandlungsprodukt des Leukacens aus dem es in reinem Zustande erhalten werden kann. Es bildet eine dunkelviolette feinkristalline Substanz, die bei 338—340° schmilzt. Dieser Kohlenwasserstoff zeichnet sich durch seine Unbeständigkeit gegen Licht und Wärme aus, wobei er sich in

Chalkacen umwandelt.

Letzterer entsteht auch bei der pyrogenen Destillation von Acenaphthen. Diese Substanz zeichnet sich im Gegensatz zu Leukacen und Rhodacen durch ihre Beständigkeit aus. In chemischer Hinsicht scheint sie eine dem Rhodacen isomere Verbindung darzustellen, also ebenfalls die empirische Formel $C_{30}H_{16}$ zu besitzen, wobei jedoch die Gruppierung der doppelten Bindungen im Molekelbau im Gegensatz zu derjenigen im Rhodacen-Komplex nicht von chinoidem sondern von benzoidem Typus ist. Verfasser bezeichnet die Verbindung als benzoid.-peri-Dinaphthylen-Naphthalin, $C_{10}H_6 = C_{10}H_4 = C_{10}H_6$. Chalkacen bildet kupferrote bzw. bordeauxrote, bronzeglänzende, flache Nadeln oder Tafeln vom Schmelzpunkt 358—360°. Nach St. Kreutz zeigen sie rechteckigen Umriß und gerade Auslöschung in bezug auf die ausgebildeten Kristallkanten. n_α liegt in der Richtung der längeren Kante. Pleochroismus deutlich: n_γ = rötlichbraun, n_α = hellgelb. Absorption $n_\gamma > n_\alpha$. Das Kristallsystem ist wahrscheinlich rhombisch, jedoch konnte wegen der Kleinheit der Kristalle die Zweiachsigkeit nicht sichergestellt werden.

P. Senden (Bull. de la soc. chim. de Belgique **32**, 281—285 [1923]) untersuchte das ternäre System: Nitronaphthalin α, Resorcin und Pyrokatechin.

Nitronaphthalin α, $C_{10}H_7(NO_2)$, erstarrt bei 55,8°, **Resorcin [= 1,3-(m-) Phendiol],** $C_6H_4(OH)_2$, bei 109,5°, **Pyrokatechin [= Brenzkatechin = 1,2-(o-)Phendiol]** bei 103,5°. Das Eutektikum liegt bei 37,5° und der approximativen Zusammensetzung: 20% Pyrokatechin, 65% Nitronaphthalin und 15% Resorcin.

Als Erstarrungstemperatur von **Hydrochinon [= 1,4-(p-) Phendiol],** $C_6H_4(OH)_2$ gibt Senden 170,2° an.

Auch die zwei Systeme: Hydrochinon, Nitronaphthalin α, Brenzkatechin einerseits und Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin anderseits wurden untersucht.

II. Phenanthren und Anthracengruppe.

Aus an gepreßten Substanzen erhaltenen Röntgenogrammen berechneten K. Becker und W. Jancke (Zeitschr. f. physikal. Chemie **99**, 242—266 [1921]) nach unzureichender Methode das Achsenverhältnis für folgende Substanzen:

Phenanthren, $\begin{matrix} C_6H_4 . CH \\ C_6H_4 . CH \end{matrix}$.

$a : b : c = 1,422 : 1 : 1,123$ (monoklin).

Anthrachinon, $C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle C_6H_4$,

$a : b : c = 0,803 : 1 : 0,178$ (rhombisch).

Anthracen, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \\ \cdot \\ CH \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$,

$a:b:c = 1{,}760:1:1{,}330$; $\beta = 119^\circ 80'$ (monoklin).

Nach W. L. Bragg (loc. cit. bei Naphthalin und Proc. Phys. Soc. London **35**, 167—169 [1923]) ergab die röntgenometrische Untersuchung eines kleinen aber vollkommen ausgebildeten Anthracenkristalles folgende Resultate:

$$a:b:c = 1{,}423:1:1{,}857;\ \beta = 125^\circ 0'.$$

Der Elementarkörper enthält zwei Moleküle und hat folgende Dimensionen: $a = 8{,}58$, $b = 6{,}02$, $c = 11{,}18$. Die Dichte berechnet sich aus diesen Resultaten zu 1,255; eine direkte Bestimmung ergab 1,250. Ein Vergleich der Elementarkörper von Anthracen und Naphthalin zeigt, daß ihre a- und b-Kanten fast gleich groß sind, desgleichen die Winkel β. Dagegen ist die c-Achse des Anthracens um 2,5 Å länger als diejenige des Naphthalins. Dieser Betrag entspricht der Breite eines Benzolringes.

In den Absätzen solfatarenartiger Ausbrüche der Gase und Dämpfe eines brennenden Kohlenflözes am südlichen Abhange von Mt. Pyramide, Icefjord, Spitzbergen, fand I. Oftedal (Res. Norske Statsund. Spitsbergenexped. **1**, No. 3, 9—14 [1922], siehe auch W. Werenskiold und I. Oftedahl, ebenda 1—9), außer Salmiak- und rhombischen Schwefelkristallen ein Mineral in Form von feinen gelben Nadeln, die unmittelbar auf der Kohle saßen. Sie erwiesen sich als identisch mit der in der Chemie unter dem Namen Anthrachinon bekannten Verbindung.

Dem natürlichen Mineral gab Oftedahl den Namen

Hoelit, $C_{14}H_8O_2$,

nach A. Hoel, dem Leiter der Expedition auf Spitzbergen.

Eine von Weidemann ausgeführte Analyse ergab: $C = 80{,}1\%$, $H = 4{,}5\%$ (die Formel verlangt $C = 80{,}7\%$, $H = 3{,}9\%$). Dichte = 1,43. Die Nadeln zeigen gerade Auslöschung mit n_α parallel der Streckung. $n_{\alpha'} = 1{,}57$, $n_{\gamma'} = 1{,}9$ annähernd. Absorption $n_\gamma > n_\alpha$. Optisch positiv. Prismenwinkel $= 51^\circ 40'$. Vermutlich rhombisches Kristallsystem.

Carbozyklische Verbindungen von unbekannter oder noch nicht sicher festgestellter Konstitution.

Von A. Winterstein (Promotionsarbeit, Zürich 1923) ist eine Methode ausgearbeitet worden, nach welcher man aus Kastaniensamen, ohne Isolierung von Zwischenprodukten, ein kristallines Endsapogenin gewinnen kann. Die chemische Formel, die diesem **Kastanienendsapogenin** zukommt, ist etwa $C_{34}H_{56}O_7$. Der Schmelzpunkt des Produktes ist nicht ganz scharf; bei zirka 290° sintert es etwas zusammen und schmilzt bei 304°. Aus Alkohol-Chloroform kristallisiert es in 3—5 mm langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Nach P. Niggli sind die Kristalle homogen; es sind rhombische Prismen mit folgenden optischen Eigenschaften: $n_\alpha = 1{,}537$, $n_\beta = 1{,}560$, $n_\gamma = 1{,}563$. Winkel der optischen Achsen $= 70^\circ 23'$ bei optisch negativem Charakter.

In den vorstehenden Auszügen finden sich Angaben über folgende Kristallarten:

Acenaphthen (349), *p*-Amido-benzophenon-*p'*-Sulfosäure und deren Baryumsalz (327), *p*-Aminobenzophenon (327), α-Anilido-*o*-äthylanisol (333), Anisal-Anilin (333 f.), Anthracen (351), Anthracengruppe (350 f.), Anthrachinon (350), Azobenzol (320), Benzidin (319), Benzil (334), Benzilorthocarbonsäure (335 f.), Benzoësäurephenylester (327 f.), Benzophenon (325), Benzophenon, *p*-Monosubstitutionsprodukte (326 f.), 2-Brom-4-Äthoxybenzophenon (327), 4-Brom-3-Amino-Benzophenon (327) 2-Brom-Benzophenon (327), *p*-Brom-Benzophenon (326), 4-Brom-3-Nitro-Benzophenon (327), Chalkacen (350), 2-Chlor-4'-Amino-Benzophenon (327), 2-Chlor-Benzophenon (327), *p*-Chlor-Benzophenon (326), 2-Chlor-4-Nitro-Benzophenon (327), 4-Chlor-3-Nitro-Benzophenon (327), 4-Chlor-4'-Nitro-Benzophenon (327), iso-*p*-*p'*-Diamido-tetraphenyl-Äthan (339), 3-3'-Diaminobenzophenon (327), *p*-*p'*-Diaminobiphenyl (319), Dibenzoyl (334), Dibenzyl (334), Dibrenzkatechinnickelsäure, Natriumsalz der (324 f.), Dibrombenzalacetophenon (336), 2-4-Dibrom-Benzophenon (327), 2-4'-Dibrom-Benzophenon (327), 4-4'-Dibrom-3-Nitro-Benzophenon (327), 2-4'-Dichlorbenzophenon (327), 4-4'-Dichlorbenzophenon (327), αβ-Diketo-αβ-diphenyläthan (334), *p*-Dimetho-(2,2)-propylbenzolsulfanilid (320—322), 4-Dimethylaminobenzophenon (327), 3-4'-Dimethyl-Benzophenon (327), 2-5-Dimethyl-Benzophenon (327), 3-3'-Dinitrobenzophenon (327), 3-3'-Dinitro-4,4'-dichlorbenzophenon (327), 3-4'-Dinitro-4-Brom-Benzophenon (327), iso-*p*-*p'*-Dinitro-tetraphenyl-Äthan . 2½ Benzol (339), α, β-Diphenyläthan (334), α, β-Diphenyläthen (334), Diphenyläther, Derivate (319), Diphenylamin (318 f.), Diphenylessigsäure, Derivate (319), Diphenylketon (325), *p*-Ditolylketon (327), Ferrosalz der Naphthalin-β-Sulfosäure (346), Hoelit (351), Hydrazobenzol (320), Hydrochinon (350), 2-Jod-Benzophenon (327), *p*-Jod-Benzophenon (326), Kastanienendsapogenin (351 f.), Leukacen (349), *p*-Methoxy-benzal-Anilin (333 f.), *o*-Methoxy-*m*-methyl-α-anilidoäthyl-Benzol (332), *o*-Methoxy-*m*-methylbenzyliden-Anilin (331), 4-Methyl-Benzophenon (327), Methyldiphenylmethyldichloramin (320), Naphthalin (339 f., 342, 343 f.), 1-5-Naphthalindisulfosäure und deren Salze (346), 1-6-Naphthalindisulfosäure (346), Naphthalingruppe (339—350), α-Naphthol (341 f., 343), β-Naphthol (340 f., 343), α-Naphthylamin (345), β-Naphthylamindisulfosäuren (346 f.), β-Naphthylamindisulfosäuren, deren Salze (347 f.), α- und β-Naphthylaminsalze der Naphthalin-Sulfosäuren (346), 2-Nitro-Benzophenon (327), Nitro-*p*-Toluol-Sulfon-Benzylnitramid (323 f.), 2-Oxybenzoësäurephenylester (328 f.), *p*-*OH*-Benzophenon (327), *o*-Oxybenzyliden-Anilin (332 f.), *o*-Oxy-*m*-methyl-α-anilidoäthyl-Benzol (331), *o*-Oxy-*m*-methylbenzyliden-Anilin (330), 1-Oxynaphthalin (341 f.), 2-Oxynaphthalin (340), Phenanthren (350), Phenanthrengruppe (350 f.), Phenylbenzyldiäthylammonium-Mercurijodid (330), Phenylbenzyldimethylammonium-Mercurijodid (329), Phenylbenzylmethyläthylammonium-Mercurijodid, raz. (329 f.), Phenylbenzylmethyl-α-propylammonium-Mercurijodid (330), Pyracen (349), Rhodacen (349, 350), Salicylsäurephenylester (328 f.), Salol (328 f.), Stilben (334), Systeme: Benzophenon + Benzhydrol (326), Benzophenon + 4-4'-Dichlorbenzophenon (326), Benzophenon + Diphenylamin (325), Benzophenon + Ditolylketon (326), Benzophenon + Triphenylmethan (326), 4,4'-Dichlorbenzophenon + Diphenylamin (327), Naphthalin + α-Naphthol (342), Naphthalin + β-Naphthol (342), Naphthalin + β-Naphthylamin (343), α-Naphthol + β-Naphthol (342), Nitronaphthalin + Resorcin + Pyrokatechin (350), Urethan + Diphenylamin (319), β-Tetrachlor-α-Ketonaphthalin (344 f.), 4,4'-Tetramethyldiaminobenzophenon (327), Tetra-α-Naphthylzinn (348 f.), *p*-Toluolazobenzyl-Formaldoxim (324), *p*-Toluol-Sulfon-Benzylamid (323), Toluylen (334), Tribrenzkatechinarsensäure und deren Salze (337, 338), 2-4-6-Tribrom-Benzophenon (327), 2-4-6-Trichlor-Benzophenon (327), 2-4-6-Trimethyl-Benzophenon (327). Trimethylbenzyl-silican-*p*-Sulfanilid (320—322), Triphenylbismutindichlorid (337), Triphenylcarbinol (339), Triphenylmethan (338), Triphenylphosphinoxyd (336).

Die Angaben entstammen den Arbeiten folgender Autoren:

Ambler, J. A., 346. — Anselmino, O., 330 f., 332. — Barker, Th. V. und Porter, M. W., 329 f. — Becker, K., 338. — Becker, K. und Jancke, W., 320, 338, 344, 350. — Becker, K. und Rose, H., 334, 338, 339. — Beger, P. J., 324, 327, 337, 339. — Bragg, W. L., 343, 345, 349, 351. — Braunschweig, M., 347. — Bridgman, P. W., 318. — Buttgenbach, H., 348 f. — Bygdén, A., 320. — De Vries, E., siehe Meurice, Ch. — Dufraisse, Ch., 336. — Duparc, L. und Le Royer, A., 332. — Dziewónski, K., 349. — Fioroni, W., siehe Schläpfer, P. — Fischer, D. J., 320. — Graebe, C. und Juillard, P., 335. — Grebenschtschikow, J. V., siehe Puschin, N. A. — Greenwood, G., 324, 336 f. —

Bücherbesprechungen.

Festband Friedrich Becke. Tschermaks Mineralogische und petrographische Mitteilungen. Neue Folge. Bd. XXXVIII. Wien 1925. Hölder-Pichler-Tempsky.

Dieser dem Altmeister der Petrographie und Mineralogie zum 70. Geburtstage gewidmete Band von 623 Seiten enthält außerordentlich wertvolle Arbeiten. Aus dem engeren Gebiet der Z. f. Kristallographie seien nur genannt:

W. Eitel, Die Synthese der Skapolithe; H. Tertsch, Lösungsfragen bei Kristallen und die Bedeutung der Pyritstruktur; K. Chudoba, Die optische Orientierung des Albites von Rischuna, Schweiz; A. de Klerk und V. Goldschmidt, Calcit, Ankerit, Eisenspat regelmäßig verwachsen vom Simplontunnel; N. Sundius, Über die Karbonate der mittelschwedischen, manganreichen Skarn-Karbonaterze; J. Morozewicz, Über einige Eisenalkaliamphibole; E. Dittler und A. Köhler, Zur Frage der Entmischbarkeit der Kali-Natronfeldspäte und über das Verhalten des Mikroklins bei hohen Temperaturen; G. Kirsch, Über die Zusammensetzung der Pechblenden; H. v. Eckermann, Die Glimmermineralien im Mansjö-Kalkkontakt; O. Weigel, Der photochemische Zerfall des Realgars; Fr. Rinne und L. Kulaszewski, Natürliche und künstliche Lösungskörper von Granat; St. Kreutz, Ein Wort über das Symmetriezentrum; C. Doelter, Beobachtungen über Verfärbung von Mineralien durch Bestrahlung; F. Raaz, Zur Frage der Sillimanit-Umwandlung; Hans Leitmeier, Untersuchung über die Einwirkung von Radiumstrahlen auf Steinsalz, Fluorit und Quarz; A. Himmelbauer, Kristallographische Eigenschaften des Andesins von Trifail.

Die Zeitschrift für Kristallographie benutzt gerne die Gelegenheit dem großen Lehrer und Forscher, dem Herausgeber der Zeitschrift »Tschermaks Mineralogische und petrographische Mitteilungen« ihre herzlichsten Glückwünsche darzubringen. Die Theorie des Kristallwachstums und der Kristallauflösung, die optische Untersuchung der Feldspäte, die Lehre vom Gesteinsmetamorphismus und den provinzialen Verhältnissen der Eruptivgesteine verdanken F. Becke außerordentlich viel. Es gibt aber kaum ein Gebiet der Kristallographie, Mineralogie und Petrographie, das der Jubilar nicht durch eigene Forschungen gefördert hätte. Möge er uns noch lange ein Vorbild sein, wie diese Dreiheit zur Einheit werden kann. P. N.

A. E. H. Tutton: **Crystalline Form and chemical constitution.** 252 Seiten mit 72 Abbildungen. Macmillan and Co. London 1926.

Das Buch zerfällt in 14 Kapitel, die erstens im allgemeinen von den Beziehungen handeln, die bei uns unter dem Titel Kristallchemie abgehandelt werden, zweitens die schönen Untersuchungen des Verfassers über die Alkalisulfate, Alkaliselenate und die zugehörigen Doppelsalze betreffen und drittens sehr eingehende Beschreibungen über Meßapparate umfassen. Man erkennt aus dieser Aufzählung unschwer, daß trotz sehr hübscher Einzelabschnitte das Buch als Ganzes etwas Unausgeglichenes hat. Die allgemeinen Erörterungen gehen nicht über das hinaus, was unter dem Einflusse von Groth und Tutton in den neuesten deutschen Lehrbüchern der Kristallographie und Mineralogie enthalten ist. So wird dem deutschen Forscher am ehesten die Beschreibung der verbesserten Apparate und Methoden interessieren, die man jedoch kaum unter diesem Gesamttitel erwartet hat. P. N.

Max Born: **Probleme der Atomdynamik.** Dreißig Vorlesungen, gehalten im Wintersemester 1925/26 am Massachusetts Institute of Technology. 183 Seiten mit 42 Abbildungen und einer Tafel. Verlag J. Springer, Berlin 1926.

Die deutsche, stark veränderte Ausgabe dieser Vorlesungen zerfällt in 2 Teile. 1. Die Struktur des Atoms (Seite 1—122). 2. Die Gittertheorie des festen Zustandes (Seite 122—180). Den Kristallphysiker wird besonders der zweite Teil dieser, die neuesten theoretischen und experimentellen Ergebnisse berücksichtigenden Vorlesungen interessieren. In sehr übersichtlicher und anschaulicher Weise werden darin die Grundzüge der Gittergeometrie, der Lehre von der Gitterenergie, der Beziehungen der Kristallchemie zur Molekularchemie, sowie der Gitterlehre zur allgemeinen und speziellen Kristallphysik abgehandelt. P. N.

Hermann Michel: **Die künstlichen Edelsteine,** mit je einem Abschnitt über Verfälschungen der Edelsteine und über Perlen. 477 Seiten, mit 180 Textabbildungen und zwei Farbentafeln. Verlag W. Diebener, Leipzig 1926. Zweite wesentlich erweiterte Auflage.

Die 1913 erschienene erste Auflage ist wesentlich erweitert worden. Das neue Buch enthält folgende Hauptabschnitte:

I. Einleitung, Begriff der Synthese, Entstehung der Mineralien in der Natur, Zweck und Methoden der Mineralsynthese.
II. Die künstliche Darstellung der einzelnen Edelsteine und Schmucksteine.
III. Die Unterscheidung künstlicher Steine von den natürlichen.
IV. Einfluß der künstlichen Steine auf Preis und Absatz der Natursteine. Die Handelsbezeichnung der künstlichen Steine. Export der künstlichen Steine nach Indien (Ceylon).
V. Verfälschungen von Edelsteinen.
VI. Arbeitsgang bei der Untersuchung von Edelsteinen und ihren Verfälschungen.
VII. Perlen, ihre Entstehung, Züchtung, Verfälschung und Untersuchung.

Die sehr schön ausgestattete Schrift wendet sich an alle die mit Edelsteinen zu tun haben. Sie darf auch den Mineralogen warm zum Studium empfohlen werden. P. N.

Handbuch der Experimentalphysik. Unter Mitwirkung von vielen Fachgenossen, herausgegeben von W. Wien und F. Harms. Bd. 2: Arthur Haas:

Mechanik der Massenpunkte und der starren Körper. Mit 355 Seiten und 256 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1926.

Das Erscheinen des ersten Bandes dieses großen Unternehmens gibt Veranlassung auf das Werk als Ganzes hinzuweisen. Bereits ist in der Zwischenzeit ein zweiter Band (Bd. 1) erschienen. Es ist durchaus verständlich, daß Band 2, verfaßt von A. Haas kein richtiges Bild der Ziele dieses Handbuches vermitteln kann, da die eigentliche Experimentalphysik noch wenig zur Geltung kommt. Der Verfasser hat versucht die Grundlagen der Mechanik, die Grundbegriffe und fundamentalen Erfahrungstatsachen im Überblick darzustellen, wobei die sehr interessanten mathematischen Ergänzungen in einem 80 Seiten umfassenden Schlußteil vereinigt wurden. Schon der erste neuerdings erschienene Band läßt deutlicher die Stellung erkennen, die dem Haasschen Buch zukommt. Schienen am Anfang Zweifel erlaubt zu sein, ob die an sich sehr schöne Darstellung in den Rahmen des ganzen Unternehmens paßt, so scheinen diese Zweifel nach Ansicht des Referenten nunmehr behoben zu sein. Mit Spannung wird man den weiteren Veröffentlichungen entgegensehen, von denen viele auch den Kristallphysiker speziell interessieren werden. P. N.

N. H. Winchell and A. N. Winchell: **Elements of optical Mineralogy.** An Introduction to microscopic Petrography. Entirely rewritten and much enlarged by A. N. Winchell. Second Edition. Part I. Principles and Methods. With 250 illustrations, 216 pages. New York, J. Willy and sons. 1922.

Diese insbesondere durch anschauliche Figuren ausgezeichnete Einführung in die Kristalloptik und die mikroskopisch-petrographische Methodik ist leider im deutschen Sprachgebiet wenig bekannt. Das Buch ist ein recht gutes Praktikumsbuch, das weniger eine vollständige Theorie der Erscheinungen als eine leichtverständliche Darstellung der Phänomene enthält, die der Mineraloge und Petrograph kennen muß. Vier einleitende Kapitel geben über die kristallographischen und mineralogischen Grundlagen Auskunft. Besonderes Interesse beanspruchen die dem optischen Kapitel angegliederten Abschnitte: »Laboratory Work«, die manche hübsche Aufgabe enthalten. P. N.

Joos Cadisch: **Der Bau der Schweizeralpen.** Räumlich dargestellt und kurz erläutert. 61 Seiten mit Illustrationen und einem großen farbigen Tektonogramm der Schweizeralpen. Orell Füssli: Zürich, Leipzig, Berlin 1926.

Mancher hat sich sicherlich schon nach einem Übersichtsstereogramm des gesamten alpinen Deckenbaues gesehnt. In sehr ansprechender Form wird er in diesem Buch eine derartige Darstellung vorfinden. Außerdem werden darin die Beziehungen zwischen Gebirgsbau und Oberflächengestaltung der Schweizeralpen erläutert. P. N.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

Nr. 214. Michael Faraday: **Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten von Gold (und anderen Metallen) zum Licht.** Übersetzt und herausgegeben von F.-V. v. Hahn. 70 Seiten mit 1 Textfigur. Leipzig 1925.

Nr. 215. Fresnel: **Abhandlungen über die Beugung des Lichtes.** Übersetzt und herausgegeben von Fr. Ritter. Leipzig 1926. Mit 123 Seiten und 20 Textfiguren.

Nr. 216. E. Clapeyron: **Abhandlung über die bewegende Kraft der Wärme.** Übersetzt und herausgegeben von K. Schweber. 46 Seiten mit 5 Textfiguren. Leipzig 1926.

Nr. 217. H. Schulze, C. Wissinger, S. E. Linder, H. Picton, Francesco Selmi, F. Selmi, A. Sobrero: **Klassische Arbeiten über kolloidale Lösungen.** Herausgegeben von E. Hatschek. 171 Seiten mit 1 Textfigur. Leipzig 1926.

Sicherlich genügt es auf die Titel dieser vier neuesten Bändchen des so verdienstvollen Unternehmens aufmerksam zu machen. Die Auswahl und Redaktion war wieder eine recht glückliche und zuverlässige. Jeder Kristallograph wird die zwei ersten und das letzte Bändchen mit ganz besonderem Genusse lesen. P. N.

G. Stehli: **Das mikroskopische Schrifttum.** Eine Bibliographie der für den Mikroskopiker wichtigsten Literatur des In- und Auslandes. Zugleich ein Bücherverzeichnis der Deutschen Mikrobiologischen Gesellschaft, Stuttgart. 70 Seiten. Geschäftsstelle des Mikrokosmos. Franckhsche Verlagshandlung Stuttgart.

Das Hauptgewicht dieser Bibliographie liegt auf der Seite der biologischen Wissenschaften. Eine allerdings lange nicht vollständige Zusammenstellung ist indessen auch der Mikrochemie, Palaeontologie, Geologie und Petrographie gewidmet. Sicherlich wird man öfters die vorhandenen Angaben mit Vorteil benutzen können. P. N.

Abhandlungen zur praktischen Geologie und Bergwirtschaftslehre. Herausgegeben von Prof. Dr. G. Berg.

Band 3. R. Krahmann: **Die Anwendbarkeit der geophysikalischen Lagerstättenuntersuchungsverfahren, insbesondere der elektrischen und magnetischen Methoden.** 40 Seiten. Verlag W. Knappe, Halle 1926.

Die kleine Schrift bietet nicht viel mehr als einen kleinen Überblick über einige der wichtigsten geophysikalischen Untersuchungsmethoden der Lagerstättenlehre. Hoffentlich gelingt es bald, trotz der Geheimniskrämerei der verschiedenen Firmen, die sich mit diesen unzweifelhaft in der Hand des erfahrenen Geologen fruchtbaren Methoden befassen, auf wissenschaftlicher Grundlage eingehende Darstellungen zu erhalten. Bis dahin mag manchem diese einführende Schrift willkommen sein. P. N.

Gerlands Beiträge zur Geophysik. Von Band XV an herausgegeben von V. Conrad, Wien.

Diese geophysikalische Zeitschrift beginnt erfreulicherweise wieder zu erscheinen. Sie zählt als Mitwirkende eine große Zahl von Gelehrten der verschiedenen Länder auf und zeigt bereits im ersten neu erschienenen Heft des 15. Bandes, daß sie gewillt ist, auf breiter Grundlage die speziellen Probleme der Geophysik zu behandeln. Den Mineralogen und Petrographen werden besonders die Arbeiten von V. M. Goldschmidt (Probleme und Methoden der Geochemie), sowie von B. Gutenberg (Die Geschwindigkeit der Erdbebenwellen in den obersten Erdschichten und ihr Einfluß auf die Ergebnisse einiger Probleme der Seismometrie) näher beschäftigen. P. N.

XXI. Der rhombisch holoedrisch deformierte Gitterkomplex der dichtesten hexagonalen Kugelpackung.

Von

Paul Niggli in Zürich.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Währenddem sich in früheren Zeiten Mineralogen sehr häufig mit Arbeiten aus dem Gebiet der kristallographischen Geometrie beschäftigt haben, ist in letzter Zeit unzweifelhaft eine gewisse Vernachlässigung dieses Zweiges der Wissenschaft zu konstatieren. Es mag das darauf beruhen, daß ein Großteil der praktisch bedeutungsvollen Probleme der phänomenologischen Kristallographie seine Erledigung gefunden hat, und daß trotz der für das Bedürfnis der Kristallographen geschriebenen »Geometrischen Kristallographie des Diskontinuums« des Verfassers die Erkenntnis noch nicht durchgedrungen ist, daß eine Menge von Teilproblemen der geometrischen Kristallstrukturlehre ihrer Bearbeitung harren. Zumeist handelt es sich um Aufgaben, die außerordentlich einfach mit Hilfe der in dem oben genannten Buch gegebenen Darstellung zu lösen sind. Für die Bestimmung von Kristallstrukturen sind die Lösungen solcher Aufgaben sehr wertvoll, da sie ad hoc gemachte Einzeluntersuchungen durch mehrfach verwendbare, umfassende Darstellungen ersetzen können. So ist auch die nachfolgende Untersuchung aus einer von der Praxis gestellten Aufgabe hervorgegangen. W. L. Bragg und G. B. Brown[1]) sind bei dem Versuch, für den Chrysoberyll eine Atomanordnung zu finden, davon ausgegangen, daß die Sauerstoffatome deformierte Gitterkomplexe der dichtesten hexagonalen Kugelpackung aufweisen können. Es braucht hier nicht darauf hingewiesen zu werden, daß solche Annahmen bei komplizierten Strukturen das Endresultat weitgehend beeinflussen, und daß die Auffindung einer passenden Struktur noch nicht dafür beweisend ist, daß es sich um die einzig mögliche Lösung handelt. Es wird in solchen Fällen eben von einer bestimmten Voraussetzung aus an das Problem herangetreten. Für Chrysoberyll ergibt die röntgenometrische Untersuchung nach den Auswahlregeln des

1) Diese Zeitschrift **63**, 122—143 (1926).

Verfassers das Raumsystem $\mathfrak{B}_h^{16}$ mit 4 Molekülen $BeAl_2O_4$. Es stellte sich somit die Frage, ob in $\mathfrak{B}_h^{16}$ überhaupt 16 O-Atome deformierte Gitterkomplexe der dichtesten hexagonalen Kugelpackung liefern können. Die Achsendimensionen sind derart, daß die Deformation nur kleine Beträge anzunehmen braucht. Bragg und Brown nehmen an, daß eine und nur eine Anordnungsmöglichkeit dieser Art vorhanden sei. Der Verfasser stellte sich nun allgemein die Aufgabe festzustellen, in welchen rhombisch holoedrischen Raumgruppen deformierte Gitterkomplexe dieser Art mit 4 oder 16 Massenteilchen auftreten können. Das Problem läßt sich auf mannigfaltige Art lösen. Es seien, um Anregungen zur Bearbeitung ähnlicher Aufgaben zu geben, verschiedene Wege skizziert. Der erste Weg ist der umständlichere, er bedarf jedoch auch der geringsten Kenntnisse in bezug auf die einzelgeometrischen Verhältnisse der Raumsysteme.

1. Lösung auf Grund der charakteristischen Koordinatenwerte.

Wenn wir im orthohexagonalen Elementarparallelepiped den einfachen Vierpunktner des Gitterkomplexes der dichtesten hexagonalen Kugelpackung eintragen, so sehen wir, daß er gegenüber Symmetriezentren eine ganz bestimmte Lage einnimmt und einnehmen muß. Bezogen auf ein Massenteilchen des Komplexes als Nullpunkt ergeben sich als einzig mögliche Lagen für die Symmetriezentren die Werte:

$$[\![\tfrac{1}{6}\;0\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{1}{6}\;0\;\tfrac{3}{4}]\!]\;[\![\tfrac{1}{6}\;\tfrac{1}{2}\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{1}{6}\;\tfrac{1}{2}\;\tfrac{3}{4}]\!]\;[\![\tfrac{2}{3}\;0\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{2}{3}\;0\;\tfrac{3}{4}]\!]\;[\![\tfrac{2}{3}\;\tfrac{1}{2}\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{2}{3}\;\tfrac{1}{2}\;\tfrac{3}{4}]\!]$$

$$[\![\tfrac{5}{12}\;\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{5}{12}\;\tfrac{1}{4}\;\tfrac{3}{4}]\!]\;[\![\tfrac{5}{12}\;\tfrac{3}{4}\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{5}{12}\;\tfrac{3}{4}\;\tfrac{3}{4}]\!]\;[\![\tfrac{11}{12}\;\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{11}{12}\;\tfrac{1}{4}\;\tfrac{3}{4}]\!]\;[\![\tfrac{11}{12}\;\tfrac{3}{4}\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{11}{12}\;\tfrac{3}{4}\;\tfrac{3}{4}]\!]$$

beziehungsweise bei anderer Orientierung (Gegenkomplex, Zentrierung der zweiten trigonalen Säulen):

$$[\![\tfrac{1}{3}\;0\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{1}{3}\;0\;\tfrac{3}{4}]\!]\;[\![\tfrac{1}{3}\;\tfrac{1}{2}\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{1}{3}\;\tfrac{1}{2}\;\tfrac{3}{4}]\!]\;[\![\tfrac{5}{6}\;0\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{5}{6}\;0\;\tfrac{3}{4}]\!]\;[\![\tfrac{5}{6}\;\tfrac{1}{2}\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{5}{6}\;\tfrac{1}{2}\;\tfrac{3}{4}]\!]$$

$$[\![\tfrac{1}{12}\;\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{1}{12}\;\tfrac{1}{4}\;\tfrac{3}{4}]\!]\;[\![\tfrac{1}{12}\;\tfrac{3}{4}\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{1}{12}\;\tfrac{3}{4}\;\tfrac{3}{4}]\!]\;[\![\tfrac{7}{12}\;\tfrac{1}{4}\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{7}{12}\;\tfrac{1}{4}\;\tfrac{3}{4}]\!]\;[\![\tfrac{7}{12}\;\tfrac{3}{4}\;\tfrac{1}{4}]\!]\;[\![\tfrac{7}{12}\;\tfrac{3}{4}\;\tfrac{3}{4}]\!].$$

Die c-Achse ist sechszählige Schraubenachse und kann nur als dreizählige Achse Drehungsachse sein. Es stehen somit auf der Basisebene keine Digyren senkrecht, woraus bereits erfolgt, daß[1]) als rhombische Raumsysteme nur solche mit einfacher Translationsgruppe (also von $\mathfrak{B}_h^1$ bis $\mathfrak{B}_h^{16}$) in Frage kommen. Auf die Bedeutung dieses Umstandes für die phänomenologische Kristallographie soll zum Schlusse hingewiesen werden. Zunächst ergibt sich daraus, daß von den 16 Symmetriezentren in rhombischen Raumsystemen nur je 8 (die ersten acht oder die letzten acht) eine reelle Bedeutung haben können. In allen Raumsystemen $\mathfrak{B}_h^1$—$\mathfrak{B}_h^{16}$ treten acht solcher Symmetriezentren auf, und von vornherein können wir die Lage der Massenteilchen des deformierten

1) Wenn wir vom seitenflächenzentrierten Gitter absehen.

orthohexagonalen Vierpunktners in bezug auf sie angeben, wobei vorausgesetzt wird, c sei die Pseudohexagyre und b gehe einer der Seiten des deformierten Basissechseckes parallel. Natürlich genügt es die Punkte auf eines der jeweils vorhandenen acht Symmetriezentren als Nullpunkt zu beziehen, auch brauchen wir nur eine der zwei Stellungen zu berücksichtigen. Wir erhalten dann folgende zwei Möglichkeiten (siehe auch Fig. 1):

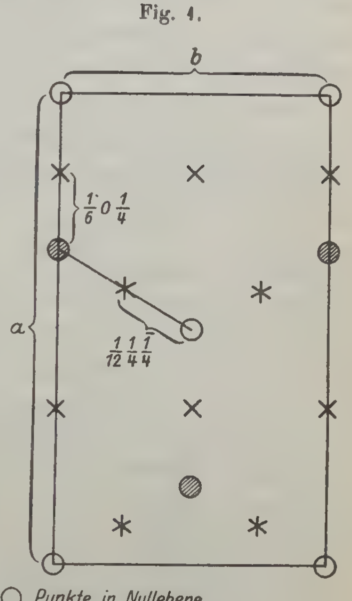
Die Koordinaten der Massenteilchen des rhombisch holoedrisch deformierten Gitterkomplexes lauten in bezug auf ein Symmetriezentrum als Nullpunkt:

a) $[\![\frac{5}{6}\,0\,\frac{3}{4}]\!]$ $[\![\frac{1}{6}\,0\,\frac{1}{4}]\!]$ $[\![\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}\,\frac{3}{4}]\!]$ $[\![\frac{2}{3}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}]\!]$ oder

b) $[\![\frac{11}{12}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}]\!]$ $[\![\frac{1}{12}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}]\!]$ $[\![\frac{7}{12}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}]\!]$ $[\![\frac{5}{21}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}]\!]$.

Hätten wir jeweilen eines der 7 anderen Symmetriezentren als Nullpunkt gewählt, so würden statt m, n, p irgendwelche Werte $m + \frac{1}{2}$, event. $n + \frac{1}{2}$, event. $p + \frac{1}{2}$ stehen.

Fig. 1.



Beziehungen zwischen Symmetriezentren und Punktlagen bei vier Punkten.

In einem gegebenen Raumsystem $\mathfrak{V}_h$ können nun Anordnungen von vier Teilchen nach der dichtesten hexagonalen Kugelpackung auftreten, wenn, bezogen auf ein Symmetriezentrum als Nullpunkt, eine der oben hingeschriebenen Vierergruppen von Koordinaten alle ihnen gleichwertigen Punkte umfaßt. Bezogen auf die in der »Geometrischen Kristallographie des Diskontinuums« gegebenen Koordinatenwerte ist naturgemäß beliebige Vertauschung von $m\,n\,p$ in Betracht zu ziehen, da die drei Achsenrichtungen des rhombischen Kristallsystemes selbst verschieden gewählt werden können.

Da die Teilchen selbst nicht in Symmetriezentren liegen, in jeder $\mathfrak{V}_h$-Gruppe aber Symmetriezentren vorkommen, müssen mindestens zwei der vier Punkte zusammengehören. Es können aber auch alle vier gleichwertig sein. Das ergibt folgende Möglichkeiten: I. Aufbau aus zwei Zweipunktnern, II. Aufbau aus einem Vierpunktner.

I. Da bei beliebiger Punktlage die Zähligkeit 8 ist, müssen die Lagen der Zweipunktner vier Punkte absorbieren. Sie können aber (azentrische Lage, keine drei Digyren) nur die Symmetriebedingung C_{2v} erfüllen.

Bezogen auf das Symmetriezentrum als Nullpunkt kann die Trennung zudem nur lauten:

für a) $[\![\frac{5}{6}\ 0\ \frac{3}{4}]\!]$ $[\![\frac{1}{6}\ 0\ \frac{1}{4}]\!]$ einerseits, $[\![\frac{1}{3}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}]\!]$ $[\![\frac{2}{3}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}]\!]$ anderseits;
für b) $[\![\frac{11}{12}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}]\!]$ $[\![\frac{1}{12}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}]\!]$ einerseits, $[\![\frac{7}{12}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}]\!]$ $[\![\frac{5}{12}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]\!]$ anderseits.

Die Symmetrie C_{2v} ist, die früher genannte Orientierung vorausgesetzt[1]), einzig für die Geraden [100] möglich. Es müssen somit für die Koordinatenwerte $[\![m\,n\,p]\!]$ $[\![m\,n\,\bar{p}]\!]$ $[\![m\,\bar{n}\,p]\!]$ $[\![m\,\bar{n}\,\bar{p}]\!]$ die Zusatztranslationen so lauten, daß z. B. $[\![\frac{5}{6}\ 0\ \frac{3}{4}]\!]$ in sich selbst übergeführt wird. Das ist nur auf folgende Art möglich:

$$[\![m\,n\,p]\!]\ [\![m, n, \bar{p}+\tfrac{1}{2}]\!]\ [\![m\,\bar{n}\,p]\!]\ [\![m, \bar{n}, \bar{p}+\tfrac{1}{2}]\!].$$

Die vier entsprechenden Werte führen dann $[\![\frac{1}{6}\ 0\ \frac{1}{4}]\!]$ in sich über:

$$[\![\bar{m}\,\bar{n}\,\bar{p}]\!]\ [\![\bar{m}, \bar{n}, p+\tfrac{1}{2}]\!]\ [\![\bar{m}\,n\,\bar{p}]\!]\ [\![\bar{m}, n, p+\tfrac{1}{2}]\!].$$

Die gleichen acht Koordinatenwerte ordnen $[\![\frac{2}{3}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}]\!]$ zu $[\![\frac{1}{3}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}]\!]$. Sie bestimmen eindeutig ein und nur ein Raumsystem der rhombischen Holoedrie. Es läßt sich sofort ablesen[2]), daß es die Untergruppen $\mathfrak{C}_i$, $\mathfrak{C}_2^1$, $\mathfrak{C}_2^1$, $\mathfrak{C}_2^2$, $\mathfrak{C}_s^1$, $\mathfrak{C}_s^1$, $\mathfrak{C}_s^2$ besitzt, also $\mathfrak{B}_h^5$ ist[3]). Gegenüber der expliziten Darstellung in der »Geometrischen Kristallographie des Diskontinuums« (S. 191/92) sind m und n vertauscht, so daß dort Punkte $[\![0\ \frac{5}{6}\ \frac{1}{4}]\!]$ den Bedingungen genügen.

In ganz analoger Weise leitet sich ab, daß für b) die Koordinatenwerte lauten müssen:

$$[\![m\,n\,p]\!]\ [\![m, n, \bar{p}+\tfrac{1}{2}]\!]\ [\![m, \bar{n}+\tfrac{1}{2}, p]\!]\ [\![m, \bar{n}+\tfrac{1}{2}, \bar{p}+\tfrac{1}{2}]\!]$$
$$[\![\bar{m}\,\bar{n}\,\bar{p}]\!]\ [\![\bar{m}, \bar{n}, p+\tfrac{1}{2}]\!]\ [\![\bar{m}, n+\tfrac{1}{2}, \bar{p}]\!]\ [\![\bar{m}, n+\tfrac{1}{2}, p+\tfrac{1}{2}]\!].$$

Es handelt sich um: $\mathfrak{C}_i$, $\mathfrak{C}_2^1$, $\mathfrak{C}_2^2$, $\mathfrak{C}_2^2$, $\mathfrak{C}_s^1$, $\mathfrak{C}_s^1$, $\mathfrak{C}_s^2 = \mathfrak{B}_h^{13}$.

Seite 199 der »Geom. Krist. d. Disk.« ist der Nullpunkt nicht im Symmetriezentrum angenommen, auch sind gegenüber dieser Darstellung die Achsen vertauscht, so daß dort die entsprechenden Punkte lauten:

$$[\![0\ 0\ \tfrac{11}{12}]\!] \text{ usw. statt } [\![\tfrac{11}{12}\ \tfrac{3}{4}\ \tfrac{1}{4}]\!] \text{ usw.}$$

Ia ist somit nur im Raumsystem $\mathfrak{B}_h^5$, Ib im Raumsystem $\mathfrak{B}_h^{13}$ möglich.

IIa. Die unter Ia (einerseits und anderseits) aufgezählten Punkte sind nun gleichwertig. Der Komplex soll diese und nur diese Punkte umfassen. Die zu Nullpunkten gewählten Symmetriezentren sind als solche vorhanden und führen je einen der vier Punkte in einen anderen über. Es müssen also die vier Punkte noch durch eine azentrische Gruppe ineinander übergehen, die mit $\mathfrak{C}_i$ eine Gruppe $\mathfrak{B}_h$ ergibt. Als

1) Orthohexagonales Elementarparallelepiped mit $a > b$.
2) Siehe z. B. »Geometrische Kristallographie des Diskontinuums«.
3) Ebenda Tabelle auf S. 126.

solche azentrische Gruppen kommen nur Gruppen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{C}_{2v}$ in Frage, sie ergeben mit $\mathfrak{C}_i$ eine Gruppe $\mathfrak{B}_h$, und zwar enthält jedes $\mathfrak{B}_h$ ein $\mathfrak{B}$ und drei $\mathfrak{C}_{2v}$.

Für die Kombination a) erhalten wir folgende Möglichkeiten:

$$\tfrac{5}{6} = m,\ \tfrac{1}{6} = \bar{m},\ \tfrac{1}{3} = m + \tfrac{1}{2},\ \tfrac{2}{3} = \bar{m} + \tfrac{1}{2}$$
$$0 = n \text{ oder } \bar{n},\ \tfrac{1}{2} = n + \tfrac{1}{2} \text{ oder } \bar{n} + \tfrac{1}{2}$$
$$\tfrac{3}{4} = p \text{ oder } \bar{p} + \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{4} = p \text{ oder } p + \tfrac{1}{2}.$$

Die Werte müssen so gewählt werden, daß 1. die viererlei Koordinatenwerte des pseudohexagonal innenzentrierten Gitterkomplexes entstehen und 2. eine Gruppe $\mathfrak{B}$ oder $\mathfrak{C}_2$ resultiert. m ist stets nur auf eine Art deutbar, n und p sind sowohl positiv wie negativ brauchbar[1]). Wir erhalten folgendes einfache Schema:

$[[\frac{5}{6}\ 0\ \frac{3}{4}]]$	$[[\frac{1}{3}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}]]$	$[[\frac{1}{6}\ 0\ \frac{1}{4}]]$	$[[\frac{2}{3}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}]]$		
+ + +	+ − +	− + +	− − +	ein $\mathfrak{C}_{2v}$	1)
		− − +	− + +	ein $\mathfrak{C}_{2v}$	2)
	+ + −	− + +	− + −	ein $\mathfrak{C}_{2v}$	3)
		− + −	− + +	ein $\mathfrak{C}_{2v}$	4)
	+ − −	− + −	− − +	ein $\mathfrak{B}$	5)
		− − +	− + −	ein $\mathfrak{B}$	6)

Die nötigen Zusatzglieder eingesetzt, resultiert unter Hinzufügung der zentrosymmetrischen Punkte[2]):

1) $m\,n\,p;\ m + \frac{1}{2},\ \bar{n} + \frac{1}{2},\ p;\ \bar{m}, n, p + \frac{1}{2};\ \bar{m} + \frac{1}{2},\ \bar{n} + \frac{1}{2},\ p + \frac{1}{2}$
$\bar{m}\,\bar{n}\,\bar{p};\ \bar{m} + \frac{1}{2},\ n + \frac{1}{2},\ \bar{p};\ m, \bar{n}\,\bar{p} + \frac{1}{2};\ m + \frac{1}{2};\ n + \frac{1}{2},\ \bar{p} + \frac{1}{2}.$

Es handelt sich um das Raumsystem $\mathfrak{B}_h^{14}$ mit [100] als Digyre. Darauf liegen $[\frac{5}{6}\ 0\ \frac{3}{4}]$ usw.

Gegenüber der Darstellung in »Geom. Krist. d. Disk.« (S. 200) ist m und p vertauscht.

Genau die gleiche Raumgruppe und Punktlage resultiert mit 3).

2) $m\,n\,p;\ m + \frac{1}{2},\ \bar{n} + \frac{1}{2},\ p;\ \bar{m}, \bar{n}, p + \frac{1}{2};\ \bar{m} + \frac{1}{2},\ n + \frac{1}{2},\ p + \frac{1}{2};$
$\bar{m}\,\bar{n}\,\bar{p};\ \bar{m} + \frac{1}{2},\ n + \frac{1}{2},\ \bar{p};\ m, n, \bar{p} + \frac{1}{2};\ m + \frac{1}{2},\ \bar{n} + \frac{1}{2},\ \bar{p} + \frac{1}{2}.$

---

1) Es ist also $\frac{1}{3}$ immer $m + \frac{1}{2}$, $\frac{1}{6}$ immer $\bar{m}$, $\frac{2}{3}$ immer $\bar{m} + \frac{1}{2}$, während für $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, 0 und $\frac{1}{2}$ positive und negative Werte (event. mit Zusatzgliedern) zur Verfügung stehen. Positiv und negativ für n und p müssen aber so gewählt werden, daß für alle vier Koordinatenwerte die Zusammengehörigkeit einer $\mathfrak{C}_{2v}$- oder $\mathfrak{B}$-Gruppe entsteht. Diese Bedingungen lassen die nachstehende Tabelle, wobei zunächst nur die Vorzeichen angeführt sind, eindeutig ableiten.

2) Die eckigen Klammern werden, da Mißverständnisse ausgeschlossen sind, weggelassen.

Es handelt sich um das Raumsystem $\mathfrak{V}_h^{16}$ mit $\{001\}$ als Symmetrieebene. Punkte $[\![\frac{5}{6}\ 0\ \frac{3}{4}]\!]$ usw. liegen auf diesen Spiegelebenen.

Die Darstellung dieses Raumsystemes in der »Geometr. Krist. d. Disk.« (S. 202) ist, abgesehen von einer Vertauschung der a- und b-Achsen, die gleiche.

Genau die gleiche Raumgruppe und Punktlage resultiert mit 6).

4) $m\,n\,p;\ m+\frac{1}{2},\ n+\frac{1}{2},\ \bar{p}+\frac{1}{2};\ \bar{m}\,n\,\bar{p};\ \bar{m}+\frac{1}{2},\ n+\frac{1}{2},\ p+\frac{1}{2}$
$\bar{m}\,\bar{n}\,\bar{p};\ \bar{m}+\frac{1}{2},\ \bar{n}+\frac{1}{2},\ p+\frac{1}{2};\ m\,\bar{n}\,p;\ m+\frac{1}{2},\ \bar{n}+\frac{1}{2},\ \bar{p}+\frac{1}{2}$.

Die Zusatztranslationen entsprechen denjenigen des Raumsystemes $\mathfrak{V}_h^{12}$. $[010]$ ist Digyre, $\{010\}$ Symmetrieebene. Auf letzterer liegt unser Ausgangspunkt. Auf S. 198 der »Geom. Krist. d. Disk.« ist $[001]$ zur Digyrenrichtung und $\{001\}$ zur Symmetrieebenenlage gewählt worden. p und n sind dort somit gegenüber dieser Darstellung vertauscht.

Die gleiche Möglichkeit ergibt sich mit 5).

IIa ergibt somit drei verschiedene Möglichkeiten. Sie sind in $\mathfrak{V}_h^{12}$, $\mathfrak{V}_h^{14}$ und $\mathfrak{V}_h^{16}$ verwirklicht.

IIb. Es handelt sich um vier Punkte, die den Symmetriezentren gegenüber die Lagen Ib (einerseits und anderseits) einnehmen. Wiederum sind n und p mit oder ohne Zusatzglieder positiv und negativ formulierbar. Das Schema lautet somit:

$[\![\frac{11}{12}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}]\!]$	$[\![\frac{5}{12}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}]\!]$	$[\![\frac{1}{12}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}]\!]$	$[\![\frac{7}{12}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}]\!]$		
$+++$	$+-+$	$-++$	$--+$	ein $\mathfrak{C}_{2v}$	1)
		$--+$	$-++$	» $\mathfrak{C}_{2v}$	2)
	$++-$	$-++$	$-+-$	» $\mathfrak{C}_{2v}$	3)
		$-+-$	$-++$	» $\mathfrak{C}_{2v}$	4)
	$+--$	$-+-$	$--+$	» $\mathfrak{V}$	5)
		$--+$	$-+-$	» $\mathfrak{V}$	6)

Setzt man die nötigen Zusatzglieder ein, um die vier zusammengehörigen Punkte zu erhalten, so resultiert:

1) $m\,n\,p;\ m+\frac{1}{2},\ \bar{n},\ p;\ \bar{m},\ n+\frac{1}{2},\ p+\frac{1}{2};\ \bar{m}+\frac{1}{2},\ \bar{n}+\frac{1}{2},\ p+\frac{1}{2}$
$\bar{m}\,\bar{n}\,\bar{p};\ \bar{m}+\frac{1}{2},\ n,\ \bar{p};\ m,\ \bar{n}+\frac{1}{2},\ \bar{p}+\frac{1}{2};\ m+\frac{1}{2},\ n+\frac{1}{2},\ p+\frac{1}{2}$.

$[010]$ und $[100]$ gehen Digyren parallel. Das Raumsystem ist $\mathfrak{V}_h^{6}$, die Symmetriebedingung der Punktlage C_2. In der »Geometr. Krist. d. Disk.« ist dieses Raumsystem mit vertauschten a- und b-Achsen dargestellt.

Auch die Kombination 3) ergibt gleiche Koordinatenzusammengehörigkeit wie 1).

2) $m\,n\,p;\ m+\frac{1}{2},\ \bar{n},\ p;\ \bar{m},\ \bar{n},\ p+\frac{1}{2};\ \bar{m}+\frac{1}{2},\ n,\ p+\frac{1}{2}$
$\bar{m}\,\bar{n}\,\bar{p};\ \bar{m}+\frac{1}{2},\ n,\ \bar{p};\ m,\ n,\ \bar{p}+\frac{1}{2};\ m+\frac{1}{2},\ \bar{n},\ p+\frac{1}{2}.$

Parallel {001} liegen Spiegelebenen, parallel [010] verlaufen Digyren. Das Raumsystem ist $\mathfrak{V}_h^{11}$, doch müßte in bezug auf die Darstellung dieses Raumsystemes in der »Geometr. Krist. d. Disk.«, S. 197, die Punktlage lauten $[[\frac{1}{4}\ \frac{11}{12}\ \frac{3}{4}]]$. Symmetriebedingung C_s.

Die Kombination 6) gibt eine mit 2) identische Lösung.

4) $m\,n\,p;\ m+\frac{1}{2},\ n+\frac{1}{2},\ p+\frac{1}{2};\ \bar{m},\ n+\frac{1}{2},\ \bar{p};\ \bar{m}+\frac{1}{2},\ n,\ p+\frac{1}{2};$
$\bar{m}\,\bar{n}\,\bar{p};\ \bar{m}+\frac{1}{2},\ \bar{n}+\frac{1}{2},\ p+\frac{1}{2};\ m,\ \bar{n}+\frac{1}{2},\ p;\ m+\frac{1}{2},\ \bar{n},\ \bar{p}+\frac{1}{2}.$

Parallel {010} sind Spiegelebenen vorhanden. Raumsystem $= \mathfrak{V}_h^{16}$. Symmetriebedingung der Punktlage C_s. Die Darstellung von $\mathfrak{V}_h^{16}$ in »Geom. Krist. d. Disk.« ist eine andere, für sie lauten die Koordinaten der entsprechenden Punkte $[[\frac{11}{12}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}]]$ usw. Kombination 5) ergibt von 4) nichts verschiedenes.

Somit fallen für die zweite Lage zu den Symmetriezentren drei Raumsysteme $\mathfrak{V}_h$ in Betracht, es sind $\mathfrak{V}_h^6$, $\mathfrak{V}_h^{11}$ und $\mathfrak{V}_h^{16}$.

Im ganzen ergibt sich für die Anordnung von vier Punkten nach dem Schema der dichtesten hexagonalen Kugelpackung in Raumsystemen der rhombisch holoedrischen Klasse folgende Tabelle.

Raumsysteme	$\mathfrak{V}_h^5$	$\mathfrak{V}_h^6$	$\mathfrak{V}_h^{11}$	$\mathfrak{V}_h^{12}$	$\mathfrak{V}_h^{13}$	$\mathfrak{V}_h^{14}$	$\mathfrak{V}_h^{16}$	$\mathfrak{V}_h^{16}$
Symmetriebedingung der Punktlage	C_{2v}, C_{2v}	C_2	C_s	C_s	C_{2v}, C_{2v}	C_2	C_s	C_s

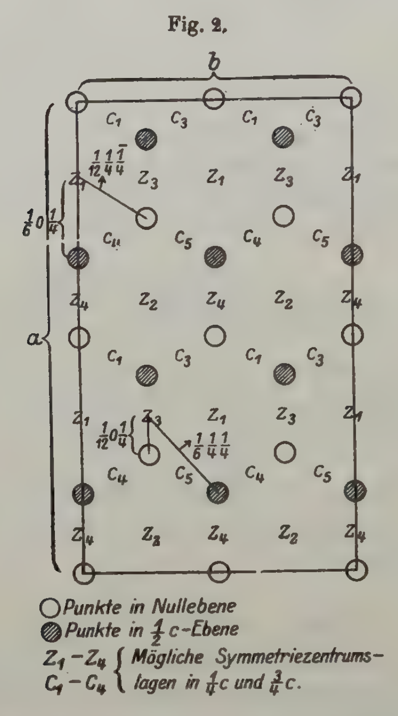
Die Aufgabe in rhombisch holoedrischen Raumsystemen Punktanordnungen zu suchen, die einer dichtesten hexagonalen Kugelpackung entsprechen, läßt sich naturgemäß erweitern. Statt 4 Punkte können z. B. 16 Punkte eine derartige Anordnung bilden. Wir wollen den Fall betrachten, daß auf dem Elementarparallelogramm der Basis 16 pseudotrigonale Säulen stehen, währenddem die c-Achse ihre Länge beibehalten hat. Der gesamte, als Kombination auftretende Gitterkomplex der dichtesten hexagonalen Kugelpackung erscheint somit in bezug auf $\frac{a}{2}$, $\frac{b}{2}$ und c wie vorher. Zwischen den total 16 Punkten lassen sich 8 verschiedene (in bezug auf a, b, c einfache) Symmetriezentrumsscharen annehmen. In Fig. 2 ist ihre Lage durch Z_1 bis Z_4 und C_1 bis C_4 gekennzeichnet.

Wir können von vornherein die Koordinaten der 16 gesuchten Punkte gegenüber irgendeiner der Symmetriezentrumsscharen angeben und brauchen uns dann lediglich zu fragen, in welcher Weise diese Punkte zusammengehörige Gitterkomplexe der rhombischen Holoedrie zu bilden vermögen.

Der einfachste denkbare Fall ist derjenige der Aufteilung der 16 Punkte in zwei Achtpunktner allgemeinster Lage. Gleichzeitig wollen wir jedoch die Aufteilung in einen Achtpunktner und zwei Vierpunktner mit berücksichtigen.

Ein Blick auf die Fig. 2 zeigt, daß Z_1 und Z_2, Z_3 und Z_4, C_1 und C_2, C_3 und C_4 jeweilen gleiche respektive Lage gegenüber dem gesuchten

Fig. 2.



Beziehungen zwischen Symmetriezentren und Punktlagen bei 16 Punkten.

Gesamtpunkthaufen einnehmen. Es gibt somit den Symmetriezentren gegenüber nur 4 prinzipiell verschiedene Ausgangslagen. In jedem dieser 4 Fälle sind die m-Werte aller 16-Punkte derartige, daß durch sie in Raumsystemen mit $\frac{1}{2}$ als Zusatzgliedern von vornherein die eventuell zusammengehörigen 8 Werte gegeben sind. Generell gibt nachfolgende kleine Tabelle darüber Aufschluß:

m	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{24}$	$\frac{5}{24}$
$m+\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{7}{12}$	$\frac{13}{24}$	$\frac{17}{24}$
$\overline{m}$	$\frac{\bar{1}}{6}$ bzw. $\frac{5}{6}$	$\frac{\bar{1}}{12}$ bzw. $\frac{11}{12}$	$\frac{\bar{1}}{24}$ bzw. $\frac{23}{24}$	$\frac{\bar{5}}{24}$ bzw. $\frac{19}{24}$
$\overline{m}+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{\bar{2}}{3}$	$\frac{\bar{7}}{12}$ bzw. $\frac{5}{12}$	$\frac{\overline{13}}{24}$ bzw. $\frac{11}{24}$	$\frac{\overline{17}}{24}$ bzw. $\frac{7}{24}$

Hinsichtlich Z_1 und Z_2 lauten, bereits zweigeteilt, die Punktkoordinaten:

a) $\frac{1}{6}\,0\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{6}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4},\ \frac{2}{3}\,0\,\frac{1}{4},\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4},\ \frac{\bar{1}}{6}\,0\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{\bar{1}}{6}\,\frac{1}{2}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{1}{3}\,0\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{1}{3}\,\frac{1}{2}\,\frac{\bar{1}}{4}$

b) $\frac{1}{12}\,\frac{1}{4}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{1}{12}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{7}{12}\,\frac{1}{4}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{7}{12}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{\bar{1}}{12}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{\bar{1}}{12}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{5}{12}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{5}{12}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{1}{4}.$

Bezogen auf Z_3 bzw. Z_4 resultieren die Werte:

c) $\frac{1}{12}\,0\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{1}{12}\,\frac{1}{2}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{7}{12}\,0\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{7}{12}\,\frac{1}{2}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{\bar{1}}{12}\,0\,\frac{1}{4},\ \frac{\bar{1}}{12}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4},\ \frac{5}{12}\,0\,\frac{1}{4},\ \frac{5}{12}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$

d) $\frac{1}{6}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{6}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{2}{3}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{\bar{1}}{6}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{\bar{1}}{6}\,\frac{1}{4}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{1}{3}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{1}{3}\,\frac{1}{4}\,\frac{\bar{1}}{4}.$

Gegenüber C_1 und C_2 sind die Lagen realisiert:

e) $\frac{1}{24}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{4},\ \frac{1}{24}\,\frac{5}{8}\,\frac{1}{4};\ \frac{13}{24}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{4},\ \frac{13}{24}\,\frac{5}{8}\,\frac{1}{4},\ \frac{\bar{1}}{24}\,\frac{\bar{1}}{8}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{\bar{1}}{24}\,\frac{3}{8}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{11}{24}\,\frac{\bar{1}}{8}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{11}{24}\,\frac{3}{8}\,\frac{\bar{1}}{4}$

f) $\frac{7}{24}\,\frac{3}{8}\,\frac{1}{4},\ \frac{7}{24}\,\frac{\bar{1}}{8}\,\frac{1}{4},\ \frac{19}{24}\,\frac{3}{8}\,\frac{1}{4},\ \frac{19}{24}\,\frac{\bar{1}}{8}\,\frac{1}{4},\ \frac{17}{24}\,\frac{5}{8}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{17}{24}\,\frac{1}{8}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{5}{24}\,\frac{5}{8}\,\frac{\bar{1}}{4},\ \frac{5}{24}\,\frac{1}{8}\,\frac{\bar{1}}{4}.$

Analoge Werte $\frac{1}{24}\,\frac{\bar{1}}{8}\,\frac{1}{4}$ usw. gibt der Vergleich mit C_3 und C_4.

Es lassen sich einerseits a) und c), anderseits b) und d) auf das gleiche allgemeine Schema zurückführen. Nur die $\mathfrak{C}_{2v}$-Gruppe mit lauter positiven m-Werten braucht in beiden Fällen in Betracht gezogen zu werden, da $\mathfrak{C}_i$ von selbst damit ein $\mathfrak{V}_h$ erzeugt.

Für a) und c) ergeben sich folgende 6 Möglichkeiten:

$$m\,n\,p;\ m, n+\tfrac{1}{2}, p+\tfrac{1}{2} \begin{cases} m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}, p+\tfrac{1}{2};\ m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}+\tfrac{1}{2}, p & 1) \\ m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}, p;\ m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}+\tfrac{1}{2}, \bar{p}+\tfrac{1}{2} & 2) \end{cases}$$

$$m\,n\,p;\ m, \bar{n}+\tfrac{1}{2}, p \begin{cases} m+\tfrac{1}{2}, n, \bar{p}+\tfrac{1}{2};\ m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}+\tfrac{1}{2}, \bar{p}+\tfrac{1}{2} & 3) \\ m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}, \bar{p}+\tfrac{1}{2};\ m+\tfrac{1}{2}, n+\tfrac{1}{2}, \bar{p}+\tfrac{1}{2} & 4) \end{cases}$$

$$m\,n\,p;\ m, \bar{n}+\tfrac{1}{2}, \bar{p}+\tfrac{1}{2} \begin{cases} m+\tfrac{1}{2}, n, \bar{p}+\tfrac{1}{2};\ m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}+\tfrac{1}{2}, p & 5) \\ m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}, p;\ m+\tfrac{1}{2}, n+\tfrac{1}{2}, \bar{p}+\tfrac{1}{2} & 6) \end{cases}$$

1) ergibt mit $\mathfrak{C}_i$ das Raumsystem $\mathfrak{V}_h^{15}$ in der gleichen Darstellungsart, wie S. 201 der »Geometr. Krist. d. Disk.«.

2) erzeugt mit $\mathfrak{C}_i$ die Raumgruppe $\mathfrak{V}_h^{14}$. Gegenüber der Darstellung S. 200 der »Geometr. Krist. d. Disk.« sind b- und c-Achse vertauscht.

3) bildet mit $\mathfrak{C}_i$ $\mathfrak{V}_h^{16}$. Die Koordinatenachsen sind in der »Geometr. Krist. d. Disk.« anders gewählt. Entsprechende Punkte würden dort sein $[\![\frac{1}{4}\,\frac{1}{6}\,0]\!]$ bzw. $[\![\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{1}{12}\,0]\!]$.

4) bildet mit $\mathfrak{C}_i$ gleichfalls $\mathfrak{V}_h^{16}$, wobei jedoch jetzt die Punkte hinsichtlich der Darstellung in der »Geometr. Krist. d. Disk.« lauten würden $[\![\frac{1}{6}\,\frac{1}{4}\,0]\!]$ bzw. $[\![\frac{1}{12}\,\frac{\bar{1}}{4}\,0]\!]$.

5) erzeugt mit $\mathfrak{C}_i$ die Raumgruppe $\mathfrak{V}_h^{10}$. Währenddem hier [100] Digyre ist, wurde in der »Geometr. Krist. d. Disk.« S. 196 [001] zur Digyre gewählt. Dort sind somit Punkte $[\![\frac{1}{4}\,0\,\frac{1}{6}]\!]$ bzw. $[\![\frac{\bar{1}}{4}\,0\,\frac{1}{12}]\!]$ diesen analog.

6) ergibt mit $\mathfrak{C}_i$ das Raumsystem $\mathfrak{V}_h^6$ mit [100] und [010] als Digyrenrichtungen. S. 192/193 der »Geometr. Krist. d. Disk.« ist gleiche Achsenwahl, jedoch in gegenseitiger Vertauschung zur Grundlage der Darstellung gewählt worden. (m und n sind vertauscht.)

Für b) und d) lauten die 6 möglichen Formulierungen von $\mathfrak{C}_{2v}$:

$$m\,n\,p,\ m, \bar{n}, \bar{p}+\tfrac{1}{2} \begin{cases} m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}, p;\ m+\tfrac{1}{2}, n, \bar{p}+\tfrac{1}{2} & 1) \\ m+\tfrac{1}{2}, n+\tfrac{1}{2}, \bar{p}+\tfrac{1}{2};\ m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}+\tfrac{1}{2}, p & 2) \end{cases}$$

$$m\,n\,p;\ m\,\bar{n}\,p \begin{cases} m+\tfrac{1}{2}, n+\tfrac{1}{2}, \bar{p}+\tfrac{1}{2};\ m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}+\tfrac{1}{2}, \bar{p}+\tfrac{1}{2} & 3) \\ m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}, \bar{p}+\tfrac{1}{2};\ m+\tfrac{1}{2}, n, \bar{p}+\tfrac{1}{2} & 4) \end{cases}$$

$$m\,n\,p;\ m, n+\tfrac{1}{2}, \bar{p}+\tfrac{1}{2} \begin{cases} m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}, p;\ m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}+\tfrac{1}{2}, \bar{p}+\tfrac{1}{2} & 5) \\ m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}, \bar{p}+\tfrac{1}{2};\ m+\tfrac{1}{2}, \bar{n}+\tfrac{1}{2}, p & 6) \end{cases}$$

1) ergibt mit $\mathfrak{C}_i$ das Raumsystem $\mathfrak{V}_h^8$ mit [100] und [010] als Digyrenrichtungen. In der Darstellung S. 194/195 der »Geometr. Krist. d. Disk.« sind m und n vertauscht.

2) erzeugt mit $\mathfrak{C}_i$ die Raumgruppe $\mathfrak{V}_h^{11}$ mit [100] als Digyre, gegenüber der Darstellung auf S. 200 der »Geometr. Krist. d. Disk.« sind m und p vertauscht.

3) gibt mit $\mathfrak{C}_i$ $\mathfrak{V}_h^{12}$, wobei {010} Spiegelebenen und [010] Digyren darstellen. In der »Geometr. Krist. d. Disk.« wurden diese Elemente als {001} bzw. [010] gewählt. Es sind dort also n und p vertauscht.

4) vermag mit $\mathfrak{C}_i$ die Raumgruppe $\mathfrak{V}_h^9$ zu liefern, mit den gleichen Symmetrieelementen wie sie $\mathfrak{V}_h^{12}$ aufweist, jedoch in anderer Lage zu den übrigen.

Die Formulierung von 5) ist identisch mit der von 2) für a) und c). Raumsystem $\mathfrak{V}_h^{14}$.

6) entspricht genau 1) von a) und c), ergibt somit $\mathfrak{V}_h^{15}$.

Beide Punkte allgemeinster Lage (Achtpunktner) a) und b) oder c) und d) sind somit auf die Raumsysteme $\mathfrak{V}_h^{14}$ und $\mathfrak{V}_h^{15}$ beschränkt. In den übrigen nicht gemeinsamen Raumsystemen ist wohl die eine Punktlage einem Achtpunktner zugeordnet, nicht aber die andere. Als solche Raumsysteme sind zu nennen:

für [[m 0 $\tfrac{1}{4}$]]: $\mathfrak{V}_h^6$, $\mathfrak{V}_h^{10}$, $\mathfrak{V}_h^{16}$ (in 2 Stellungen).

für [[m $\tfrac{1}{4}$ $\tfrac{1}{4}$]]: $\mathfrak{V}_h^8$, $\mathfrak{V}_h^9$, $\mathfrak{V}_h^{12}$, $\mathfrak{V}_h^{14}$ in anderer Stellung als in der, welche 2 Achtpunkter gibt.

Die Frage ist nun, ob in diesen Fällen der ergänzende Achtpunktner in zwei in sich geschlossene Vierpunktner zerfällt. Tritt dies ein, so

lassen sich die 16 Punkte der dichtesten hexagonalen Kugelpackung als Kombination eines Achtpunktners mit zwei Vierpunktnern deuten. Die Symmetriebedingung für die Vierpunktner muß C_2 oder C_s sein. Eine Nachprüfung ergibt folgendes:

In $\mathfrak{B}_h^6$ zerfällt b) in:

$\frac{1}{12}\,\frac{1}{4}\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{7}{12}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{\bar{1}}{12}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{1}{4}$, $\frac{5}{12}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{12}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{7}{12}\,\frac{1}{4}\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{\bar{1}}{12}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$, $\frac{5}{12}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{1}{4}$

d) zerfällt in:

$\frac{1}{6}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{1}{4}$, $\frac{\bar{1}}{6}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{1}{3}\,\frac{1}{4}\,\frac{\bar{1}}{4}$ und $\frac{1}{6}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$, $\frac{\bar{1}}{6}\,\frac{1}{4}\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{1}{3}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{\bar{1}}{4}$.

In beiden Fällen ist C_2 (parallel [100]) Symmetriebedingung. $\mathfrak{B}_h^6$ ergibt somit sowohl hinsichtlich Z_1 bzw. Z_2 als auch hinsichtlich Z_3 bzw. Z_4 als Kombination eines Achtpunktners mit zwei Vierpunktnern den richtigen Komplex von 16 Punkten.

In $\mathfrak{B}_h^{10}$ zerfällt b) in:

$\frac{1}{12}\,\frac{1}{4}\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{7}{12}\,\frac{1}{4}\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{\bar{1}}{12}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{1}{4}$, $\frac{5}{12}\,\frac{\bar{1}}{4}\,\frac{1}{4}$ einerseits usw.

Sowohl für b) wie d) ergeben sich je 2 Vierpunktner der Symmetriebedingung C_2. Die Punktlagen sind auf Digyren parallel [100] gelegen.

$\mathfrak{B}_h^{16}$ gibt gleichfalls für beide Lagen brauchbare Lösungen, wobei die Symmetriebedingung des Vierpunktners zu C_s wird.

In $\mathfrak{B}_h^8$ zerfällt a) in:

$\frac{1}{6}\,0\,\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\,0\,\frac{1}{4}$, $\frac{\bar{1}}{6}\,0\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{1}{3}\,0\,\frac{\bar{1}}{4}$ und $\frac{1}{6}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$, $\frac{\bar{1}}{6}\,\frac{1}{2}\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}\,\frac{\bar{1}}{4}$

c) in:

$\frac{1}{12}\,0\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{7}{12}\,0\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{\bar{1}}{12}\,0\,\frac{1}{4}$, $\frac{5}{12}\,0\,\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{12}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$, $\frac{7}{12}\,\frac{1}{2}\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{\bar{1}}{12}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$, $\frac{5}{12}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$.

Symmetriebedingungen: C_2 (parallel [100]). Die Lösung ist möglich.

In $\mathfrak{B}_h^9$ lautet der Zerfall ebenfalls:

$\frac{1}{6}\,0\,\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\,0\,\frac{1}{4}$, $\frac{\bar{1}}{6}\,0\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{1}{3}\,0\,\frac{\bar{1}}{4}$ usw.

Die Punkte liegen auf Spiegelebenen parallel {010}.

In $\mathfrak{B}_h^{12}$ sind z. B. zusammengehörig:

$\frac{1}{12}\,0\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{7}{12}\,\frac{1}{2}\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{\bar{1}}{12}\,0\,\frac{1}{4}$, $\frac{5}{12}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$ usw. Symmetriebedingung C_s.

Auch $\mathfrak{B}_h^{14}$ gibt derartige Lösungen mit Zusammengehörigkeiten, wie die folgende

$\frac{1}{6}\,0\,\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}$, $\frac{\bar{1}}{6}\,0\,\frac{\bar{1}}{4}$, $\frac{1}{3}\,\frac{1}{2}\,\frac{\bar{1}}{4}$. Symmetriebedingung C_2.

Wir erhalten somit für die 16 Punkte der vorausgesetzten Anordnung folgende Möglichkeiten. Sie teilen sich auf in einen Achtpunktner

+

1 Achtpunktner in $\mathfrak{B}_h^{14}$ und $\mathfrak{B}_h^{15}$.

oder +

2 Vierpunktner in $\mathfrak{B}_h^6$, $\mathfrak{B}_h^8$, $\mathfrak{B}_h^9$, $\mathfrak{B}_h^{10}$, $\mathfrak{B}_h^{12}$, $\mathfrak{B}_h^{14}$, $\mathfrak{B}_h^{16}$.

Der Ausgangspunkt kann in jedem Falle zwei prinzipiell verschiedene Lagen den Symmetriezentren gegenüber einnehmen.

Leicht überzeugt man sich, daß bei der Wahl von C_1 bis C_4 als Symmetriezentren [Lagen e) f) usw.] kein Achtpunktner der gewünschten Art entsteht, so daß die genannten Fälle die einzigen sind, welche mit mindestens einem Achtpunktner konstruiert werden können.

2. Gruppentheoretische Ableitung.

Eleganter lassen sich die gestellten Aufgaben auf folgendem Wege lösen. Das Raumsystem $\mathfrak{D}_{6h}$ in welchem auf orthohexagonales Parallelepiped bezogen ein hexagonal innenzentrierter Gitterkomplex als Vierpunktner oder als kombinierter 16-Punktner auftritt ist $\mathfrak{D}_{6h}^4$. Es enthält auf einfaches rhombisches Elementarparallelepiped bezogen folgende Untergruppen:

Parallel:	[001]	[010]	[100]	{001}	{010}	{100}
	$\mathfrak{C}_2^2\ \mathfrak{C}_2^2$	$\mathfrak{C}_2^1\ \mathfrak{C}_2^2$	$\mathfrak{C}_2^1\ \mathfrak{C}_2^2$	$\mathfrak{C}_s^1\ \mathfrak{C}_s^2$	$\mathfrak{C}_s^1\ \mathfrak{C}_s^2$	$\mathfrak{C}_s^2\ \mathfrak{C}_s^2$.

Es kommt nur ein einfaches rhombisches Elementarparallelepiped in Frage, da parallel [001] keine Digyren vorhanden sein können. Deshalb mußten die Gruppen $\mathfrak{C}_2^3$, $\mathfrak{C}_s^3$, $\mathfrak{C}_s^4$ respektive in $\mathfrak{C}_2^1 + \mathfrak{C}_2^2$, $\mathfrak{C}_s^1 + \mathfrak{C}_s^2$, $\mathfrak{C}_s^2 + \mathfrak{C}_s^2$ aufgelöst werden. Parallel zu {001} sind auch Gleitspiegelebenen denkbar, so daß auch dafür $\mathfrak{C}_s^1$ oder $\mathfrak{C}_s^2$ eingesetzt werden kann. Die Lage der keine Translationskomponenten aufweisenden Symmetrieelemente zu den in Frage kommenden Punkten ist aus Fig. 3 und 4 ersichtlich. Daraus geht hervor, daß die gewünschten Punkte (die in $\mathfrak{D}_{6h}^4$ der Symmetriebedingung D_{3h} genügen) liegen können:

auf Symmetrieebenen ∥ {001} oder {010} oder auf beiden zugleich,
auf Digyren ∥ [100], nicht aber auf Digyren ∥ [010].

Wir bilden nun die drei monoklin holoedrischen Untergruppen der rhombischen Raumsysteme für [001], [100] und [010] als zweizählige Achse.

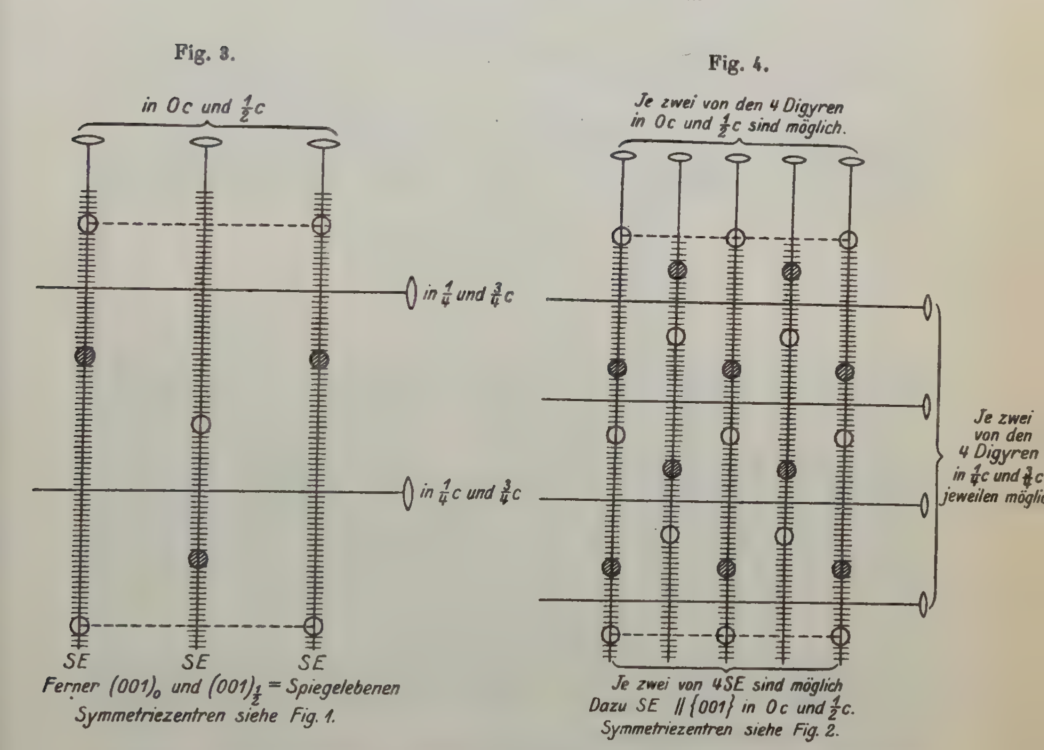
Diese können nur folgende sein:

Für	[001]	[100]	[010]
	$\mathfrak{C}_{2h}^2$ oder	$\mathfrak{C}_{2h}^4$ oder	$\mathfrak{C}_{2h}^1$ oder
	$\mathfrak{C}_{2h}^5$	$\mathfrak{C}_{2h}^5$	$\mathfrak{C}_{2h}^2$ oder
			$\mathfrak{C}_{2h}^4$ oder
			$\mathfrak{C}_{2h}^5$.

Ist gleichzeitig $\mathfrak{C}_{2h}^2$ für [001] und $\mathfrak{C}_{2h}^4$ für [100] vorhanden, so liegen die gesuchten Punkte auf der Spiegelebene und auf der Digyre, es muß also parallel [010] eine Gruppe $\mathfrak{C}_{2h}^1$ oder $\mathfrak{C}_{2h}^2$ vorhanden sein, die eine zweite Spiegelebene liefert. Die Symmetriebedingung ist C_{2v}, die Punktlagen sind nur zu zweien zusammengehörig. Ist andererseits $\mathfrak{C}_{2h}^2$ für [001] mit $\mathfrak{C}_{2h}^5$ für [100] kombiniert, so dürfen parallel {010} keine Spiegel-

ebenen auftreten, weil die einzig möglichen diejenigen von $\mathfrak{C}_{2h}^2$ für [001] schneiden. In diesem Falle muß also für [010] die Gruppe $\mathfrak{C}_{2h}^4$ oder $\mathfrak{C}_{2h}^5$ sein. Ähnliche Überlegungen gestatten die vollständige Ableitung, wobei noch zu berücksichtigen bleibt, daß für Vierpunktner immer mindestens einer der vier Fälle

[001]	oder	[100]	oder	[010]
$\mathfrak{C}_{2h}^2$		$\mathfrak{C}_{2h}^4$		$\mathfrak{C}_{2h}^2$ bzw. $\mathfrak{C}_{2h}^1$

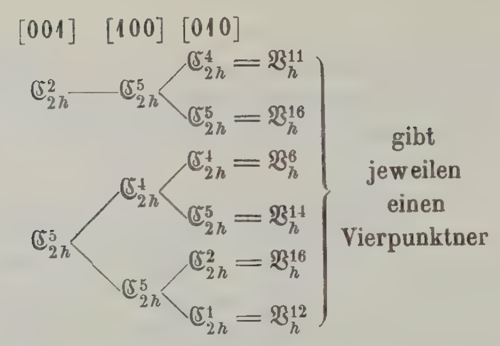


Mögliche Spiegelebenen und Digyren für den Viererkomplex.

Mögliche Spiegelebene und Digyren für den 16er-Komplex.

vorhanden sein muß, damit eine Symmetriebedingung C_s oder C_2 die Achtzahl auf vier reduziert. Das leicht verifizierbare Schema lautet:

$$\begin{array}{lll} [001] & [100] & [010] \\ \mathfrak{C}_{2h}^2 - & \mathfrak{C}_{2h}^4 \langle & \begin{array}{l} \mathfrak{C}_{2h}^1 = \mathfrak{V}_h^5 \\ \mathfrak{C}_{2h}^2 = \mathfrak{V}_h^1 \end{array} \Bigg\} \text{ mit 2 Zweipunktnern} \end{array}$$

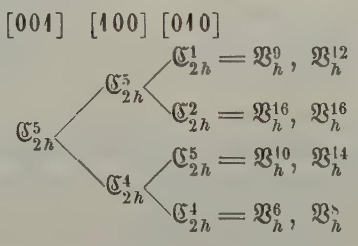


Das Ergebnis[1]) entspricht genau der Zusammenstellung auf S. 363. Hinsichtlich der betrachteten 16 Punkte ist die Ableitung noch einfacher. Sollen alle Punkte allgemeinste Lage haben, so können von Symmetrieelementen ohne Translationskomponenten höchstens die Digyren parallel [010] vorhanden sein, das heißt es gibt nur zwei Möglichkeiten

[001] [100] [010]

$\mathfrak{C}_{2h}^5$ $\quad$ $\mathfrak{C}_{2h}^5$ $\begin{cases} \mathfrak{C}_{2h}^4 = \mathfrak{B}_h^{14} \\ \mathfrak{C}_{2h}^5 = \mathfrak{B}_h^{15} \end{cases}$

Sollen wenigstens acht Punkte allgemeinste Lage haben, so kann die zu [001] gehörige Gruppe nur $\mathfrak{C}_{2h}^5$ sein, denn die Spiegelebenen parallel {001} enthalten alle 16 Punkte. Parallel [100] kann überhaupt nur $\mathfrak{C}_{2h}^5$ oder $\mathfrak{C}_{2h}^4$ in Frage kommen. Ist $\mathfrak{C}_{2h}^5$ vorhanden, so müssen, damit Viererkomplexe neben einem Achterkomplex entstehen, Symmetrieebenen {010} vorhanden sein, mit anderen Worten, die zu [010] gehörigen Gruppen $\mathfrak{C}_{2h}$ können nur $\mathfrak{C}_{2h}^1$ oder $\mathfrak{C}_{2h}^2$ sein. Ist aber ‖ [100] $\mathfrak{C}_{2h}^4$ vorhanden, so sind schon 8 Punkte auf Digyren gelegen, das heißt die Symmetrieebenen ‖ {010} müssen Gleitspiegelebenen sein. Immer gibt es hinsichtlich der Stellung 2 Fälle, die mit einer Ausnahme auch verschiedenen Raumsystemen entsprechen. So erhält man in Übereinstimmung mit S. 367:



1) Die gleichen Kombinationen dreier $\mathfrak{C}_{2h}$-Cruppen wie $\mathfrak{B}_h^6$ bzw. $\mathfrak{B}_h^{12}$ bzw. $\mathfrak{B}_h^{14}$ weisen $\mathfrak{B}_h^8$ bzw. $\mathfrak{B}_h^9$ bzw. $\mathfrak{B}_h^{10}$ auf. Die Natur der Gleitspiegelebenen läßt sie jedoch hier nicht verwenden.

Auf diese einfache Weise läßt sich auch sofort die Aufgabe erweitern. Wir können z. B. fragen, ob die 16 Punkte der Voraussetzung von S. 363 nicht auch als 4 Viererkomplexe auftreten können. Jede Punktlage muß dann einer Symmetriebedingung C_s oder C_2 angehören. Als derartige Symmetrieelemente kommen in Frage:

1. Die Spiegelebenen || {001}. Sind sie vorhanden, so liegen immer alle Punkte der gesuchten Kombination darauf. Es dürfen dann parallel {010} keine Spiegelebenen und parallel [100] keine Digyren vorhanden sein, weil diese notwendigerweise gleichfalls durch Teilchen gehen und deren Zähligkeit erniedrigen würden. Es kann also || [100] nur eine Raumgruppe $\mathfrak{C}_{2h}^5$, parallel zu [010] können nur Raumgruppen $\mathfrak{C}_{2h}^5$ oder $\mathfrak{C}_{2h}^4$ vorhanden sein.

2. Spiegelebenen || {010} und zugleich Digyren parallel [100]. Dann muß || [001] $\mathfrak{C}_{2h}^5$ vorhanden sein. Parallel [010] kann $\mathfrak{C}_{2h}^1$ oder $\mathfrak{C}_{2h}^2$ auftreten. Somit erhält man ohne weiteres das Schema:

[001]	[100]	[010]
$\mathfrak{C}_{2h}^2$	$\mathfrak{C}_{2h}^5$	$\mathfrak{C}_{2h}^4 = \mathfrak{B}_h^{16}$
		$\mathfrak{C}_{2h}^5 = \mathfrak{B}_h^{11}$
$\mathfrak{C}_{2h}^5$	$\mathfrak{C}_{2h}^4$	$\mathfrak{C}_{2h}^1 = \mathfrak{B}_h^{7}$
		$\mathfrak{C}_{2h}^2 = \mathfrak{B}_h^{11}$

Der soeben skizzierte Weg läßt sich naturgemäß auch mit Gruppen $\mathfrak{B}$ oder $\mathfrak{C}_{2v}$ beschreiten. Die spezielle Lösung soll ja nur allgemein die Prinzipien erläutern, mit deren Hilfe Aufgaben, wie die genannte, in Angriff genommen werden können.

3. Schlußbemerkungen.

Daß derartige Untersuchungen für die Kristallstrukturbestimmung wertvoll sind, möge nur ein Beispiel dartun. W. L. Bragg und G. B. Brown[1]) geben in ihrer Arbeit über die »Kristallstruktur von Chrysoberyll« das Raumsystem $\mathfrak{B}_h^{16}$ als das richtige an und schreiben dann: »Durch Probieren erkennt man, daß es nur eine Art gibt, unter Berücksichtigung der Symmetrieelemente eine hexagonale Kugelpackung in die Gruppe $\mathfrak{B}_h^{16}$ einzuordnen«. Das ist nicht ganz richtig, auch für die spezielle Aufstellung des Chrysoberylls gibt es 2 prinzipiell[2]) verschiedene Anordnungen von 16 Punkten nach dem System der dichtesten hexagonalen Kugelpackung. Statt der Punkte $[[\frac{1}{4}\ \frac{1}{6}\ 0]]$ hätten Punkte $[[\frac{3}{4}\ \frac{1}{12}\ 0]]$ verwendet werden können. Die Voraussetzungen, von denen Bragg

1) loc. cit.
2) Prinzipiell in bezug auf die Fragen der Symmetriezentren.

und Brown ausgehen und die für alles andere die Grundlage bilden, sind also revisionsbedürftig. Im gegebenen Fall wird dies aus anderen Gründen von geringem Einfluß auf das Resultat sein. Es ließe sich jedoch sehr wohl denken, daß dadurch eine Strukturbestimmung völlig in Frage gestellt werden könnte. Im übrigen ist bemerkenswert, wie das Raumsystem $\mathfrak{B}_h^{16}$ besonders viele und verschieden orientierte hexagonale dichteste Kugelpackungen zuläßt. Es ist wohl kein Zufall, daß dieses Raumsystem bereits bei vielen rhombischen pseudohexagonalen Substanzen aufgefunden worden ist. Selbstverständlich wird man an derartige Anordnungen dann in erster Linie denken, wenn das Achsenverhältnis sich nahezu als Achsenverhältnis der dichtesten hexagonalen Kugelpackung schreiben läßt. Unsere Darstellung bezog sich auf annähernd $a : b : c = \sqrt{3} : 1 : \sqrt{\frac{2}{3}}$.

Noch sei zum Schluß auf einen bereits S. 358 erwähnten interessanten Umstand aufmerksam gemacht, der sicherlich schon manchen Kristallographen aufgefallen ist. An und für sich müßte ja das basisflächenzentrierte rhombische Elementarparallelepiped für rhombische pseudohexagonale Substanzen in erster Linie in Frage kommen. Bei allen Mineralien dieser Art, deren Struktur bis heute bestimmt wurde, ist jedoch ein einfaches Gitter Translationsgruppe. Damit steht die eigentümliche kristallographische Beobachtungstatsache im Zusammenhang, daß die meisten dieser Stoffe (bei sonst ausgesprochen pseudohexagonaler Entwicklung) eine deutliche Bevorzugung einer kristallographischen Achse als Zonenrichtung (z. B. Aragonit, Kupferglanz die a-Achse) aufweisen. Wenn bei diesen Mineralien dichteste pseudohexagonale Kugelpackungen eine Rolle spielen ist eine Erklärung sofort zur Hand. Denn dann kann das Gitter nicht basisflächenzentriert sein, außerdem kann sich eine Achsenrichtung der Basisebene durch besondere Symmetriequalitäten auszeichnen.

(Eingegangen den 1. Februar 1926.)

XXII. Analytische Untersuchung des verallgemeinerten Hookeschen Gesetzes. Anwendung der Lehre von der potentiellen Energie und dem Prinzip der minimalen Arbeit.

Von

P. Bechterew in Leningrad.

---

§ 1. Hookesches Gesetz. Die Elastizitätskonstanten.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Elastizitätseigenschaften der Kristalle oder allgemeiner der festen anisotropen Körper[1]. Als Basis für die Ableitungen legen wir zwei Grundprinzipien der Physik zugrunde: Das Prinzip der Erhaltung der Energie und das Prinzip der minimalen Arbeit. Die Anwendung dieser Prinzipien gestattet, wesentliche Einschränkungen für das System der möglichen Werte der Elastizitätskonstanten, welche in die Ausdrücke des verallgemeinerten Hookeschen Gesetzes eintreten, anzugeben.

Das verallgemeinerte Hookesche Gesetz wurde nicht mit einem Male formuliert. Wir wollen auf die Autoren Cauchy (1829), Green (1839), Saint-Venant (1855) und Clebsch (1862) hinweisen. Dieses Gesetz drückt die lineare Beziehung zwischen den Spannungen und den Deformationen eines in dem anisotropen Körper ausgeschnittenen rechtwinkligen Parallelepipeds in der Form eines linearen Gleichungssystems aus. Das zuerst von Robert Hooke 1675 entdeckte Gesetz wird, wie bekannt, durch eine Gleichung ausgedrückt.

Wir wollen die linearen Ausdrücke des verallgemeinerten Hookeschen Gesetzes in der Form der zwei folgenden gleichwertigen Gleichungssysteme anschreiben:

$$\left.\begin{aligned}
\sigma_x &= A_{11}\varepsilon_x + A_{12}\varepsilon_y + A_{13}\varepsilon_z + A_{14}\omega_x + A_{15}\omega_y + A_{16}\omega_z \\
\sigma_y &= A_{21}\varepsilon_x + A_{22}\varepsilon_y + A_{23}\varepsilon_z + A_{24}\omega_x + A_{25}\omega_y + A_{26}\omega_z \\
\sigma_z &= A_{31}\varepsilon_x + A_{32}\varepsilon_y + A_{33}\varepsilon_z + A_{34}\omega_x + A_{35}\omega_y + A_{36}\omega_z \\
\vartheta_x &= A_{41}\varepsilon_x + A_{42}\varepsilon_y + A_{43}\varepsilon_z + A_{44}\omega_x + A_{45}\omega_y + A_{46}\omega_z \\
\vartheta_y &= A_{51}\varepsilon_x + A_{52}\varepsilon_y + A_{53}\varepsilon_z + A_{54}\omega_x + A_{55}\omega_y + A_{56}\omega_z \\
\vartheta_z &= A_{61}\varepsilon_x + A_{62}\varepsilon_y + A_{63}\varepsilon_z + A_{64}\omega_x + A_{65}\omega_y + A_{66}\omega_z
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

---

1) S. auch P. Bechterew, Zeitschr. f. Kristallogr. **62**, H. 3/4, 223 (1925).

und

$$\left.\begin{array}{l} \varepsilon_x = a_{11}\sigma_x + a_{12}\sigma_y + \cdots + a_{16}\vartheta_z \\ \varepsilon_y = a_{21}\sigma_x + a_{22}\sigma_y + \cdots + a_{26}\vartheta_z \\ \cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot \\ \omega_z = a_{61}\sigma_x + a_{62}\sigma_y + \cdots + a_{66}\vartheta_z \end{array}\right\}, \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wo

$\sigma_x, \ \sigma_y, \ \sigma_z$ normale Spannungen,

$\vartheta_x, \vartheta_y, \vartheta_z$ tangentiale Spannungen,

$\varepsilon_x, \ \varepsilon_y, \ \varepsilon_z$ lineare Dehnungsdeformationen,

$\omega_x, \omega_y, \omega_z$ Schubdeformationen

darstellen.

Alle diese Größen werden Elastizitätskomponenten genannt und können in bekannter Weise vermittelst des erwähnten Parallelepipeds dargestellt werden.

Nach Love läßt sich das verallgemeinerte Hookesche Gesetz kurz so fassen: In einem gegebenen Körperpunkt ist jede von den sechs Spannungskomponenten eine lineare Funktion der sechs Deformationskomponenten und umgekehrt.

Die Größen A_{kl} und a_{lk} nennen wir im allgemeinen Elastizitätskonstanten, und zwar insbesondere die Konstanten A-Elastizitätsmoduln und die Konstanten a-Deformationskoeffizienten. Ferner scheint es nützlich die Konstanten mit zwei gleichen Indexziffern als Hauptkonstanten von allen übrigen, den Seitenkonstanten, abzusondern.

Es erscheint vorteilhaft, anstatt der üblichen Komponenten der tangentialen Spannungen, $\sqrt{2}$ mal höhere Größen und anstatt der Schubdeformationskomponenten $\sqrt{2}$ mal kleinere Größen zu benutzen. Bei dieser, in unserer ganzen Arbeit durchgeführten Normierung, ergibt sich kein Unterschied zwischen der Spannungstheorie und der Deformationstheorie und alle für die Elastizitätsmoduln abgeleiteten Formeln sind auch für die Deformationskoeffizienten gültig. Ist also z. B. gefunden, daß

$$A_{12} < \frac{A_{11} + A_{22}}{2}$$

so gilt auch

$$a_{12} < \frac{a_{11} + a_{22}}{2}.$$

Die Ausdrücke (1) und (2) enthalten insgesamt je 36 Konstanten, wobei die Konstanten des einen Systems sich durch die des anderen ausdrücken lassen. Es ist aber bewiesen, daß auch für die am wenigsten symmetrischen Substanzen die Anzahl der selbständigen und verschiedenen Konstanten je 21 nicht übersteigen kann, da stets die Gleichungen

$$A_{kl} = A_{lk} \quad \text{und} \quad a_{kl} = a_{lk}$$

zu Recht bestehen. Bei einer Substanz mit innerer Symmetrie kann die Anzahl der Konstanten noch viel geringer sein.

Wir sehen aber hier von den Fragen der physikalischen Konstantenklassifizierung ab, und weisen nur darauf hin, daß der physikalische Sinn der Konstanten sich leicht aus den partiellen Ableitungen von (1) nach den Deformationskomponenten, und von (2) nach den Spannungskomponenten erkennen läßt. Auf diese Weise erhalten wir die zwei folgenden Gleichungssysteme:

$$A_{11} = \frac{\partial \sigma_x}{\partial \varepsilon_x}, \quad A_{12} = \frac{\partial \sigma_x}{\partial \varepsilon_y}, \ldots$$

und

$$a_{11} = \frac{\partial \varepsilon_x}{\partial \sigma_x}, \quad a_{12} = \frac{\partial \varepsilon_x}{\partial \sigma_y}, \ldots$$

Diese Gleichungen lassen die physikalische Bedeutung der Konstanten erkennen, z. B. drückt die Konstante A_{11} das Verhältnis der Zunahme der normalen Spannung σ_x zur Zunahme der Dehnungsdeformation ε_x aus, unter der Bedingung durchgeführt, daß alle sonstigen Deformationen dabei unverändert geblieben sind usw.

Zur selben Zeit können diese Gleichungen für die Bestimmung der Vorzeichen der Konstanten im Experiment dienen.

§ 2. Die Ausdrücke der potentiellen Energie und die Grundungleichung.

Wir verabreden, der Bestimmtheit halber, nur die isothermischen Substanzveränderungen in Betracht zu ziehen.

Die potentielle Energie der elastischen Körperdeformation ist der Größe und dem Vorzeichen nach der durch die äußeren Kräfte verrichteten Arbeit gleich, und dem Vorzeichen nach stellt sie die Arbeit dar, welche der gegebene Körper, von den Einwirkungen der äußeren Kräfte befreit, beim Übergang aus dem gespannten Zustand in den stabilen »primitiven« Ruhezustand zu leisten imstande ist.

Das Energieerhaltungsprinzip drückt nichts anderes aus, als das Bestehen einer Kraftfunktion, welche ihrer Größe nach dem negativen Wert der betreffenden potentiellen Energie gleich ist.

Im »primitiven« Körperzustand, bei welchem keine äußeren Kräfte vorhanden sind und im allgemeinen auch die relativen Deformationen verschwinden, wird die potentielle Energie gleich Null angenommen.

Wir verabreden im folgenden nur die Größe der potentiellen Energie, auf die Einheit des Körpervolumens »im gegebenen Punkt« bezogen, in Betracht zu nehmen und bezeichnen diese Größe durch W.

Unter mehreren möglichen Ausdrücken betrachten wir nur die zwei folgenden:

$$\left.\begin{aligned} W = \tfrac{1}{2} A_{11}\,\varepsilon_x^2 + A_{12}\,\varepsilon_x\varepsilon_y + A_{13}\,\varepsilon_x\varepsilon_z + A_{14}\,\varepsilon_x\omega_x + A_{15}\,\varepsilon_x\omega_y + A_{16}\,\varepsilon_x\omega_z \\ + \tfrac{1}{2} A_{22}\,\varepsilon_y^2 + A_{23}\,\varepsilon_y\varepsilon_z + A_{24}\,\varepsilon_y\omega_x + A_{25}\,\varepsilon_y\omega_y + A_{26}\,\varepsilon_y\omega_z \\ + \tfrac{1}{2} A_{33}\,\varepsilon_z^2 + A_{34}\,\varepsilon_z\omega_x + A_{35}\,\varepsilon_z\omega_y + A_{36}\,\varepsilon_z\omega_z \\ + \tfrac{1}{2} A_{44}\,\omega_x^2 + A_{45}\,\omega_x\omega_y + A_{46}\,\omega_x\omega_z \\ + \tfrac{1}{2} A_{55}\,\omega_y^2 + A_{56}\,\omega_y\omega_z \\ + \tfrac{1}{2} A_{66}\,\omega_z^2 \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

und

$$\left.\begin{aligned} W = \tfrac{1}{2} a_{11}\,\sigma_x^2 + a_{12}\,\sigma_x\sigma_y + \cdots + a_{16}\,\sigma_x\vartheta_z \\ + \tfrac{1}{2} a_{22}\,\sigma_y^2 + \cdots + a_{26}\,\sigma_y\vartheta_z \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ + \tfrac{1}{2} a_{66}\,\vartheta_z^2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (4)$$

Der ursprüngliche »primitive« Körperzustand (Ruhezustand) muß, damit der Körper sich selbst überlassen überhaupt existieren kann, notwendig ein stabiler Gleichgewichtszustand sein. Im Grunde genommen ist diese Eigenschaft mit der Definition des elastischen Verhaltens unzertrennbar verknüpft, welche fordert, daß »nach Ausschaltung aller äußeren Kräfte, jeder elastische Körper sich bestrebt in den primitiven Gleichgewichtszustand zurückzukehren, d. h. seine ursprüngliche Form, bei welcher alle Deformationselemente gleich Null sind, anzunehmen« (Jassinsky).

Aus obigem Ausdruck läßt sich in der Tat folgern, daß bei nullgleichen Komponenten die Gleichungen

$$\begin{aligned} W &= 0 \\ \delta W &= 0 \end{aligned} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

bestehen. Die letztere Gleichung stellt die Bedingung des Gleichgewichtszustandes dar, und zwar eines Zustandes, bei welchem die potentielle Energie ein Maximum oder Minimum erreicht. Aber nach Lagrange und Lejeune-Dirichlet gilt als analytisches Kennzeichen eines stabilen Gleichgewichtszustandes die Erfüllung der Bedingung, daß dabei die potentielle Energie gerade ihr Minimum habe. Die Kanonisierung dieses Minimums, d. h. seine Erklärung als einzig möglichen primitiven Zustand, führt zum Prinzip der minimalen Arbeit, welches als Gesetz von Ménabréa (1857) entdeckt wurde.

Die analytisch notwendig und hinreichenden Bedingungen des Minimums lassen sich, wie bekannt, ausdrücken, entweder durch eine zu (5) zusätzliche Ungleichung

$$W > 0 \quad \text{(falls nicht alle Komponenten Null sind)} \quad \ldots \quad (6)$$

oder durch die Ungleichung

$$\delta^2 W > 0 \quad \text{(auf den primitiven Zustand bezogen)} \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Es ist in der Tat nicht schwierig sich zu überzeugen, daß im allgemeinen $\delta^2 W$ nicht gleich Null ist.

Man erhält aus der quadratischen Form (3) das doppelte Differential 2. Ordnung, indem man die Komponentengrößen $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \ldots \omega_z$ durch ihre verdoppelten Differentiale $2\delta\varepsilon_x, 2\delta\varepsilon_y, \ldots 2\delta\omega_z$, welche gleich den Komponenten voneinander unabhängige Werte haben, ersetzt. Dies genügt, um einzusehen, daß die Bedingungen (6) und (7) identisch sind, und zu den gleichen Schlüssen führen.

Die Frage über die Bedingungen des Minimums der potentiellen Energie ist damit auf die Diskussion der Eigenschaften der betreffenden positiv-definitiven quadratischen Form zurückgeführt.

Die wichtigsten Einschränkungen der möglichen Elastizitätskonstantenwerte ergeben sich so in der Form von Ungleichungen.

Wir werden die Ungleichung (6), die alle Aussagen des Energieerhaltungsprinzips uud des Prinzips der minimalen Arbeit für die »ideal«-elastischen Körper enthält, als Grundungleichung bezeichnen. Sie muß bei jeglichen Elastizitätskomponentenwerten zu Recht bestehen.

Aus den Lehrbüchern der höheren Algebra sind die Kennzeichen der Definitheit einer quadratischen Form, d. h. die notwendigen und hinreichenden Bedingungen ihrer Positivität bekannt. Diese allgemeine Theorie benutzen wir zur Aufstellung praktischer Formeln. Das Aufsuchen der allerengsten Grenzen der Koeffizienten mit Hilfe der Grundungleichung (6) ergibt den speziellen wesentlichsten Teil unserer Analyse. Daneben werden wir auch relative Minima von W (Fälle des relativen Gleichgewichts) betrachten, die uns weitere Beziehungen zwischen den Koeffizienten in einfacher Weise erkennen lassen. Wir bedienen uns dabei bestimmter willkürlicher Substitutionen, d. h. wir setzen in der linken Seite von (6) entweder willkürliche Zahlwerte für die Komponentenwerte ein, oder aber wir schreiben willkürliche Beziehungen zwischen ihnen vor. Solche funktionelle Substitutionen sind z. B. diejenigen, die die oben erwähnten relativen Minima ergeben.

§ 3. Allgemeine Untersuchung der Bedingungen für die Positivität der quadratischen Form. Die daraus entspringenden praktischen Formeln.

1. Die notwendigen und hinreichenden Bedingungen der Positivität der quadratischen Form (3) kann man, wie bekannt, in Form der folgenden sechs Ungleichungen zwischen den Konstanten ausdrücken:

$$A_{11} > 0, \quad \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{12} & A_{22} \end{vmatrix} > 0, \ldots \begin{vmatrix} A_{11} & \ldots & A_{16} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{16} & \ldots & A_{66} \end{vmatrix} > 0 \quad . \quad . \quad (8)$$

oder allgemeiner

$$A_{kk} > 0, \begin{vmatrix} A_{kk} & A_{kl} \\ A_{kl} & A_{ll} \end{vmatrix} > 0, \begin{vmatrix} A_{kk} & A_{kl} & A_{km} \\ A_{kl} & A_{ll} & A_{lm} \\ A_{km} & A_{lm} & A_{mm} \end{vmatrix} > 0, \ldots \begin{vmatrix} A_{kk} & \ldots & A_{kp} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{kp} & \ldots & A_{pp} \end{vmatrix} > 0 \quad (9)$$

wo die sechs Indexe $k, l, \ldots p$ ungleiche Werte aus der Zahlenreihe 1, 2 . . . 6 bedeuten.

Die Ableitung dieser Bedingungen findet man in einigen Lehrbüchern der höheren Algebra[1]) und in speziellen Werken. In der Regel wird sie mittels eines Überganges zur kanonischen Form durchgeführt, und ist in dieser Form von der mathematischen Seite einwandfrei; man kann sie jedoch nicht für einfach halten, so wie man auch nicht leugnen kann, daß sie von den physikalischen Darstellungen der Elastizitätstheorie ganz abgesondert dasteht.

Ohne Zweifel enthalten die Ungleichungen (8) und (9) prinzipiell in knapper Form alle aus der Ungleichung $W > 0$ zu ziehenden Schlüsse bezüglich der Elastizitätskonstanten.

Dieselben Bedingungen lassen sich in gleicher Weise auch durch die Konstanten a ausdrücken. Angesichts der Berechnungsschwierigkeiten, welchen man bei der Anwendung der Determinanten 1. bis 6. Ordnung in (8) und (9) begegnet, ist aber folgende gleichwertige Formulierung dieser Bedingungen von Interesse, die keine Determinanten von höherer als 3. Ordnung enthält:

$$\left. \begin{aligned} & A_{11} > 0, \quad \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{12} & A_{22} \end{vmatrix} > 0, \quad \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ A_{13} & A_{23} & A_{33} \end{vmatrix} > 0, \\ & \begin{vmatrix} a_{44} & a_{45} & a_{46} \\ a_{45} & a_{55} & a_{56} \\ a_{46} & a_{56} & a_{66} \end{vmatrix} > 0, \quad \begin{vmatrix} a_{55} & a_{56} \\ a_{56} & a_{66} \end{vmatrix} > 0, \quad a_{66} > 0. \end{aligned} \right\} \quad . \quad . \quad (10)$$

Wir führen die Ableitung der letzteren Bedingungen nicht an, und wollen nur darauf hinweisen, daß dieselbe durch die Anwendung der reziproken Determinanten erhalten wird.

Obwohl Gleichung (10) der einfachste Ausdruck für die notwendigen und hinreichenden Bedingungen der Positivität der potentiellen Energie sein dürfte, ist doch (10) wie (8) und (9) einer physikalischen Deutung schwer zugänglich und für die Anwendung erscheint eine gewisse Bearbeitung erforderlich.

---

1) Siehe z. B. Klempt, Lehrbuch zur Einführung in die moderne Algebra (1880).

2. Die erste Ungleichung der Formeln (9) erlaubt uns die folgenden notwendigen Bedingungen der Positivität W zu behaupten:

$$A_{11} > 0, \; A_{22} > 0, \; \ldots \; A_{66} > 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

(und desgleichen auch für die Konstanten a).

Es ist höchst wichtig zu beachten, daß diese Konstanten der Form A_{kk} nicht nur niemals negativ, sondern auch keine Nullwerte sein können; das entspringt aus den Bedingungen des Prinzips der minimalen Arbeit, welches aus der betreffenden Betrachtung nicht allein die labilen Phasen, sondern auch die Phasen des indifferenten Gleichgewichts ausschließt.

Es sind also die Hauptkonstanten alle und stets positiv und können niemals Null sein.

Diese Tatsache scheint schon längst, sowohl auf Grund der Erfahrungsergebnisse, als auch der mehr oder weniger a prioristischen Überlegungen anerkannt.

3. Die zweite Ungleichung der Formeln (9) ergibt 15 notwendige Bedingungen der Positivität von W:

$$A_{kk} A_{ll} - A_{kl}^2 > 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

Wir stellen diese Allgemeinformel in der folgenden Form dar:

$$\pm A_{kl} < \sqrt{A_{kk} A_{ll}} \quad \text{oder} \quad -\sqrt{A_{kk} A_{ll}} < A_{kl} < \sqrt{A_{kk} A_{ll}} \quad (13)$$

oder

$$|A_{kl}| < \sqrt{A_{kk} A_{ll}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (14)$$

wo die Indexe k und l ungleiche Werte aus der Zahlenreihe 1, 2, ... 6 haben.

Nennen wir die Konstanten A_{kk} und A_{ll} die zu A_{kl} »zugehörigen Hauptkonstanten«, so können wir die letzte Formel folgendermaßen aussprechen: Jede Seitenkonstante der Elastizität ist absolut genommen kleiner als das geometrische Mittel der beiden zugehörigen Hauptkonstanten.

Alle diese Folgerungen erstrecken sich, wie wir wissen, auch auf die Konstanten a.

In Ergänzung des Gesagten weisen wir daraufhin, daß die Formel (14), als Ausgangspunkt zur Definition der »abstrakten Seitenkoeffizienten« dienen können. Setzen wir nämlich

$$A_{kl} = \nu_{kl} \sqrt{A_{kk} A_{ll}} \quad \text{und} \quad a_{kl} = \mu_{kl} \sqrt{a_{kk} a_{ll}}$$

so können wir die Konstanten der Hauptdiagonale beibehaltend, anstatt der Seitenkonstanten die Koeffizienten ν_{kl} und μ_{kl} einführen, deren Betrag unter 1 liegt und deren Vorzeichen den Konstanten A_{kl} und a_{kl} entspricht. Diese abstrakten Koeffizienten, welche bei der Erforschung

der kristallinischen Substanz Anwendung finden können, sind eine Verallgemeinerung der Poissonschen Konstante. In der Tat ist im Fall des isotropen Körpers

$$\mu_{12} = -\mu,$$

wo μ die übliche Poissonsche Konstante darstellt.

4. Die dritte der Formeln (9) enthält drei Seitenkonstanten und drei Hauptkonstanten.

Zum Benutzen dieser Formel schreiben wir sie zunächst in die folgende Form um:

$$\pm (A_{mm} A_{kl} - A_{km} A_{lm}) < \sqrt{(A_{kk} A_{mm} - A_{km}^2)(A_{ll} A_{mm} - A_{lm}^2)}.$$

Bezeichnen wir nun mit R die Wurzel auf der rechten Seite, so kommen wir zu den folgenden Beziehungen:

$$\pm A_{kl} < \frac{1}{A_{mm}} (R \pm A_{km} A_{lm})$$

oder

$$\frac{1}{A_{mm}} (A_{km} A_{lm} - R) < A_{kl} < \frac{1}{A_{mm}} (A_{km} A_{lm} + R). \quad . \quad (15)$$

Wir erhalten so eine Formel, die eine obere und untere Grenze für die Seitenkonstante A_{kl} bestimmt, wobei diesmal der absoluten Größe nach ungleiche Grenzen erhalten worden sind. Diese durch die Formel (15) bestimmten Grenzen der Seitenkonstante sind daher enger als die durch die Formel (13) bestimmten.

Die vierte der Formeln (9) und die übrigen zwei erscheinen für die Berechnungszwecke in allgemeiner Form viel zu kompliziert.

§ 4. Das Problem der Bestimmung der engsten Seitenkonstantengrenzen.

Verabreden wir zunächst eine Nomenklatur der Konstantengrenzen: Im allgemeinen werden wir als engste Konstantengrenze jene bezeichnen, welche unter bestimmten partiellen Bedingungen gefunden worden sind. Allerengste Grenze wollen wir das absolute Minimum nennen, das sich überhaupt auf Grund der Grundungleichung bestimmen läßt.

Das Problem der engsten Seitenkonstantengrenzen steht sicher im Zusammenhang mit der Lehre von den notwendigen und hinreichenden Bedingungen der Positivität der Form W, trotzdem halten wir für nötig dasselbe unmittelbar zu lösen.

Wir haben gesehen, daß die Ungleichung $W > 0$ die Seitenkonstantengrenzen bestimmt. Im allgemeinen muß man aber zur sicheren Bestimmung der letzteren diese Ungleichung zur Aufstellung einer Beziehung

oder
$$f(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \ldots) A_{kl} \lesseqgtr F(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \ldots A_{kk}, A_{kl}, \ldots)$$

$$A_{kl} \lesseqgtr \frac{F(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \ldots A_{kk}, A_{kl}, \ldots)}{f(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \ldots)} = T$$

benutzen, wo f eine homogene Funktion 2. Ordnung der Komponenten mit abstrakten Koeffizienten bei denselben darstellt. F ist eine homogene Funktion der 2. Ordnung der Komponenten, deren Koeffizienten außer A_{kl} Elastizitätskonstanten sind. Natürlich entspricht die Dimension der Größe T der Dimension der Konstanten A, aber es läßt sich nicht voraussagen, von wie vielen und von welchen Konstanten A dieselbe abhängt.

Das Problem der Bestimmung der engsten Grenzen A_{kl} wird auf das Suchen der Maxima und Minima der Funktion T oder — was dasselbe ist — auf das Suchen der relativen Max. und Min. der Funktion F bei der Nebenbedingung
$$f = 1$$
zurückgeführt.

1. Theorem: Wenn $\alpha, \beta, \ldots \zeta$ irgendeine Umstellung der Elastizitätskomponenten $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \ldots \omega_z$ darstellt, wobei α und β nicht gleich Null sind, und A_{kl} die Elastizitätskonstante des Produktes $\alpha\beta$ im Ausdruck der potentiellen Energie $W(\alpha, \beta, \ldots \zeta)$ ist, so finden sich die engsten Grenzen für A_{kl}, welche auf Grund der Positivität der potentiellen Energie abgeleitet werden, aus der Ungleichung $W_{\min}\left(\frac{\alpha}{\lambda}, \frac{\beta}{\lambda}, \cdots \frac{\zeta}{\lambda}\right) > 0$, in welcher $\lambda = \sqrt{|\alpha\beta|}$.

Da die potentielle Energie als definit-positive Form für beliebige Argumente positiv sein muß, setzen wir an:
$$W\left(\frac{\alpha}{\lambda}, \frac{\beta}{\lambda}, \cdots \frac{\zeta}{\lambda}\right) > 0, \quad \ldots \ldots \quad (16)$$
wobei über λ frei verfügt werden darf, sofern es $\neq 0$ ist. Wir wählen $\lambda = \sqrt{|\alpha\beta|}$. Die Zahl $\alpha\beta$ kann laut Voraussetzung nicht gleich Null sein, aber sie kann sowohl positiv, als auch negativ sein. Diese zwei Möglichkeiten sind einzeln zu betrachten.

A. $\alpha\beta > 0$. In diesem Falle haben wir
$$W\left(\frac{\alpha}{\lambda}, \frac{\beta}{\lambda}, \cdots \frac{\zeta}{\lambda}\right) = A_{kl} + \Phi\left(\frac{\alpha}{\lambda}, \frac{\beta}{\lambda}, \cdots \frac{\zeta}{\lambda}\right)$$
wo die Funktion Φ die Konstante A_{kl} nicht enthält[1]).

---

1) Ebenso enthält sie auch nicht die ihr gleiche A_{lk}. Jedoch kann die Funktion Φ in Sonderfällen andere ihnen gleichen Konstanten enthalten, s. weiter unten.

Wegen (16) können wir schreiben

$$A_{kl} + \Phi > 0.$$

Damit dies für beliebige Argumente von Φ gelte, ist zu verlangen, daß auch

$$A_{kl} + \Phi_{\min} > 0 \qquad (17)$$

sei und dies setzt dem algebraisch kleinsten Wert des Koeffizienten die untere engste Grenze.

B. $\alpha\beta < 0$. In diesem zweiten Falle haben wir

$$W\left(\frac{\alpha}{\lambda}, \frac{\beta}{\lambda}, \ldots \frac{\zeta}{\lambda}\right) = -A_{kl} + \Phi\left(\frac{\alpha}{\lambda}, \frac{\beta}{\lambda}, \ldots \frac{\zeta}{\lambda}\right),$$

wo die Funktion Φ dieselbe wie im vorhergehenden ist.

Wir können wieder die Gleichung

$$W_{\min} = -A_{kl} + \Phi_{\min}$$

schreiben.

Wegen des umgekehrten Vorzeichens ergibt sich diesmal eine obere engste Grenze für A_{kl} aus

$$-A_{kl} + \Phi_{\min} > 0 \quad \ldots \ldots \qquad (18)$$

Die Betrachtung der zwei möglichen Fälle $\alpha\beta > 0$ und $\alpha\beta < 0$ führte also zum Schluß, daß die engsten Grenzen der Konstante stets durch Umformung der Ungleichung

$$W_{\min}\left(\frac{\alpha}{\lambda}, \frac{\beta}{\lambda}, \ldots \frac{\zeta}{\lambda}\right) > 0 \quad \text{mit} \quad \lambda = \sqrt{|\alpha\beta|} \quad \ldots \qquad (19)$$

bestimmt werden, wodurch das Theorem bewiesen ist.

Als einfachstes Beispiel für die Anwendung sei gesetzt:

$$\alpha = \varepsilon_x, \ \beta = \varepsilon_y, \ \gamma = 0, \ldots \zeta = 0; \ A_{kl} = A_{12}; \ \lambda = \sqrt{|\varepsilon_x \varepsilon_y|}.$$

$W_{\min}$ wird zweiwertig bestimmt, und zwar

$$\left.\begin{aligned} &\text{bei } \varepsilon_x\varepsilon_y > 0 \text{ haben wir } W_{\min}\left(\frac{\varepsilon_x}{\lambda}, \frac{\varepsilon_y}{\lambda}, 0, 0, 0, 0\right) = \sqrt{A_{11}A_{22}} + A_{12} \\ &\text{bei } \varepsilon_x\varepsilon_y < 0 \text{ haben wir } W_{\min}\left(\frac{\varepsilon_x}{\lambda}, \frac{\varepsilon_y}{\lambda}, 0, 0, 0, 0\right) = \sqrt{A_{11}A_{22}} - A_{12} \end{aligned}\right\} (20)$$

woraus sich die unter der Bedingung dieses Sonderfalles bestimmten engsten Grenzen der Konstante A_{12} identisch mit (14) ergeben.

2. Bei der Anwendung dieses Theorems auf symmetrische Substanzen begegnet man öfters Fällen, wo in dem Ausdruck der potentiellen Energie eine Reihe von gleichen Seitenkonstanten eintreten.

Wir nehmen an, daß wir (19) benutzend, die Grenzen einer derselben in der Form von Formeln (17) und (18) bestimmt haben. Selbstverständich werden in diesem Falle in die Funktionen Φ der Formeln solche

Konstanten eintreten, welche der betrachteten Konstante gleich sind, was den praktischen Wert der Formeln bedeutend herabsetzt. Man hat dann das Verfahren der Grenzenbestimmung folgendermaßen zu modifizieren.

Nehmen wir etwa an, daß die Produkte der Komponenten $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$, $\beta\gamma$ im Ausdrucke der potentiellen Energie $W(\alpha, \beta, \gamma \ldots \zeta)$ als Faktoren die Konstanten A_{kl}, A_{mn}, A_{rs} haben, wobei $A_{kl} = A_{mn} = A_{rs}$.

Man hat dann bei Benutzung der allgemeinen Ungleichung diesmal zu setzen:

$$W\left(\frac{\alpha}{\lambda}, \frac{\beta}{\lambda}, \frac{\gamma}{\lambda}, \cdots \frac{\zeta}{\lambda}\right) > 0, \text{ mit } \lambda = \sqrt{|\alpha\beta + \alpha\gamma + \beta\gamma|}. \qquad (21)$$

Zum Beweis dieser praktisch sehr wichtigen Erweiterung des Theorems müssen wie vorher einzeln die Fälle

$$\alpha\beta + \alpha\gamma + \beta\gamma > 0 \quad \text{und} \quad \alpha\beta + \alpha\gamma + \beta\gamma < 0$$

betrachtet werden.

3. Bei der Ableitung der Formeln (17) und auch (18) mußten wir die Komponenten, welche in den Ausdruck für λ eintreten, ungleich Null voraussetzen. Die übrigen Komponenten konnten aber gleich Null gesetzt werden, was gewisse Vorteile bietet, vergleiche das durchgeführte Beispiel.

Es läßt sich nun andererseits beweisen, daß die allerengsten Grenzen der allgemeinen Seitenkonstante A_{kl} im allgemeinen aus der Ungleichung $W_{\min}\left(\frac{\alpha}{\lambda}, \frac{\beta}{\lambda}, \cdots \frac{\zeta}{\lambda}\right) > 0$ gewonnen werden, wo λ die Werte (19) oder (21) hat und keine von den Komponenten auf dem Wert Null gehalten zu werden braucht.

4. Wir haben uns von der besonders wichtigen Bedeutung der Minima (19) und (21) für die betreffenden Fragen überzeugt. Oben haben wir uns ebenfalls überzeugt, daß diese Minima jedesmal zweiwertig bestimmt werden, indem sie uns die obere und untere Grenze der Elastizitätskonstante ergeben. Aber das Finden dieser Minima bietet uns keine praktischen Vorteile. In dieser schwierigen Lage führen einige vorteilhafte Substitutionen weiter, die das Produkt dieser Minima verhältnismäßig einfach entnehmen lassen.

Führen wir die folgende Bezeichnung für die nicht verschwindenden Verhältniswerte ein

$$\frac{\varepsilon_x}{\lambda} = x_1, \quad \frac{\varepsilon_y}{\lambda} = x_2, \ldots = x_n, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

so erhalten wir den linken Teil der Ungleichung $W\left(\frac{\varepsilon_x}{\lambda}, \cdots\right) > 0$ in der Form

$$\tfrac{1}{2} A_{11} x_1^2 + A_{12} x_1 x_2 + \cdots + \tfrac{1}{2} A_{1n} x_n^2.$$

Es läßt sich dann allgemein beweisen, daß bei $\lambda = \sqrt{|\alpha\beta|}$

$$\begin{vmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{1n} & \cdots & A_{nn} \end{vmatrix} = |C| \cdot M_1 \cdot M_2 \quad \ldots \ldots \quad (23)$$

wo $|C|$ der absolute Wert einer nullungleichen Zahl und folglich wesentlich positiv ist und M_1 und M_2 zwei relative Minima der Funktion W darstellen, deren eines dem Fall $\alpha\beta > 0$, deren anderes $\alpha\beta < 0$ entspricht.

Insbesondere wird bei

$$\alpha = \varepsilon_x, \ \beta = \varepsilon_y, \ \gamma = 0, \ldots \zeta = 0$$

M_1 und M_2 in der Form (20) erhalten werden.

Daher ergibt sich aus

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{12} & A_{22} \end{vmatrix} = A_{11} A_{22} - A_{12}^2 = (\sqrt{A_{11} A_{22}} + A_{12})(\sqrt{A_{11} A_{22}} - A_{12})$$

der Wert $|C| = 1$.

Aus der Gleichung (23) können wir schließen, daß das System der Ungleichungen.

$$M_1 > 0 \quad \text{und} \quad M_2 > 0,$$

aus welchen wir die engsten Grenzen der Seitenkonstante bestimmen, tatsächlich durch die Ungleichung

$$\begin{vmatrix} A_{11} & \cdots & A_{1n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{1n} & \cdots & A_{nn} \end{vmatrix} > 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (24)$$

ersetzt werden kann, jedoch unter Zurückgehen auf die Grundungleichung $W > 0$, bei der Vorzeichendiskussion.

Es stellt sich als möglich heraus dieselbe Schlußfolgerung auch auf die Fälle der Ungleichung (21) u. dgl. zu erstrecken.

Der Index n in der Formel (23) besitzt die Werte 2, 3, ... 6. Die allerengsten Grenzen werden sich bei $n = 6$ finden.

Wir wollen, ohne die Schlußfolgerungen in der vorliegenden Abhandlung ausführlich anzugeben, nur die Behauptung des Theorems anführen: Die oberen und unteren allerengsten Grenzen der Elastizitätsseitenkonstante A_{kl} werden praktisch durch die diesbezügliche Lösung der Ungleichung

$$\begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{16} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{16} & \dots & A_{66} \end{vmatrix} > 0 \quad \dots\dots\dots \quad (25)$$

gefunden, wobei die Vorzeichen der erhaltenen Faktoren des linken Teils der Ungleichung mit den Vorzeichen einiger aus der Grundungleichung $W > 0$ notwendig entspringender einfachster Ungleichungen zusammenfallen müssen.

Diese Folgerung gilt auch für den Fall, wenn mehrere Seitenkonstanten identisch sind.

Die Determinantentheorie gestattet uns solche auf die Seitenkonstanten bezüglichen Ungleichungen ohne vorherige Entwicklung nach den Gliedern in allgemeiner Form zu lösen, wobei die Lösung ebenso in Determinanten ausgedrückt wird. In Sonderfällen aber sind bedeutende Vereinfachungen möglich. Weiter unten werden hierfür Beispiele der Anwendung der Formel (25) angeführt.

§ 5. Die Anwendung einiger relativen Minima der potentiellen Energie.

Im vorigen Kapitel benutzten wir beim Aufsuchen der engsten Grenzen der Elastizitätskonstanten einige relative Minima der potentiellen Energie. Ihre Anwendung läßt sich erweitern.

1. Es gibt einfache relative Minima, aus denen die zweite und dritte Ungleichung (9) als notwendige Bedingungen der Positivität von W leicht erhalten wird.

Wir nehmen an, daß eine von den Deformationskomponenten des elementaren Substanzparallelepipeds, z. B. ω_z gleich 1 ist, aber sonst in allen Beziehungen das aus der betreffenden Substanz ausgeschnittene Parallelepiped frei bleibt. Alsdann nehmen alle übrigen Komponenten ε_x, ε_y, ... ω_y, laut dem Prinzip der minimalen Arbeit solche Werte an, bei welchen W den Wert eines gewissen relativen Minimums annimmt; er ist, wie auch alle Werte W, bei Vorhandensein von nullungleichen Komponenten durchaus positiv; somit wird die Frage auf die Anwendung der Methode der spezifischen funktionellen Substitution im Ausdruck W zurückgeführt. Wir werden außerdem in Sonderfällen einige Komponenten als nullgleich betrachten.

Betrachten wir nacheinander die folgenden Systeme von Deformationskomponenten:

$$\left.\begin{matrix} \varepsilon_x'', & 1, & 0, & 0, & 0, & 0 \\ \varepsilon_x''', & \varepsilon_y''', & 1, & 0, & 0, & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \varepsilon_x^{VI}, & \varepsilon_y^{VI}, & \varepsilon_z^{VI}, & \omega_x^{VI}, & \omega_y^{VI}, & 1 \end{matrix}\right\} \quad \dots\dots \quad (26)$$

wo den Komponenten, welche weder Null noch links gleich sind, die angegebenen Werte erteilt werden.

Die Zeilen (26) nennen wir kurz Minimumzeilen. Für die Minima selbst führen wir entsprechende Bezeichnungen $\frac{1}{2}N_2$, $\frac{1}{2}N_3$, ... $\frac{1}{2}N_6$ ein.

Im Falle der Anwendung der ersten Zeile wird der folgende Ausdruck der potentiellen Energie bestehen:

$$\tfrac{1}{2}A_{11}\,\varepsilon_x''^2 + A_{12}\varepsilon_x'' + \tfrac{1}{2}A_{22} > 0\,.$$

Zum Finden der Minimumsfunktionen müssen wir die entsprechenden Ableitungen gleich Null setzen. Das ergibt uns die Gleichung

$$A_{11}\,\varepsilon_x'' + A_{12} = 0$$

aus welcher wir

$$\varepsilon_x'' = -\frac{A_{12}}{A_{11}}$$

finden.

Die zweite Ableitung ist gleich der positiven Größe A_{11}, wodurch bestätigt wird, daß wir wirklich die Minimumsfunktion haben.

Wir substituieren jetzt den erhaltenen Wert ε_x'' in die Ungleichung worauf wir erhalten

$$\tfrac{1}{2}N_2 = \tfrac{1}{2}\frac{A_{12}{}^2}{A_{11}} - A_{12}\cdot\frac{A_{12}}{A_{11}} + \tfrac{1}{2}A_{22} > 0\,,$$

was mit der bekannten Ungleichung

$$-\tfrac{1}{2}\frac{A_{12}{}^2}{A_{11}} + \tfrac{1}{2}A_{22} > 0 \quad \text{oder} \quad A_{11}A_{22} - A_{12}{}^2 = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{12} & A_{22} \end{vmatrix} > 0$$

identisch ist.

Der Übergang zur Verallgemeinerung (9) ist offensichtlich. Das Finden der Größe $\frac{1}{2}N_3$ unter Benutzung der Zeile ε_x''', ε_y''', 1, 0, 0, 0 bietet ebenfalls keine Schwierigkeiten. Wir erhalten so die Ungleichung

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ A_{13} & A_{23} & A_{33} \end{vmatrix} > 0\,.$$

Die Anwendung der dritten und vierten Minimumzeilen, d. h. das Aufsuchen der Größen $\frac{1}{2}N_4$ und $\frac{1}{2}N_5$ ist ziemlich kompliziert. Verhältnismäßig einfach wird aber wieder die Größe $\frac{1}{2}N_6$ erhalten, man braucht hierzu nur die Konstanten A durch die Konstanten a zu substituieren. Diese Substitution wird mittelst der 36 Gleichungen zwischen den Konstanten A und a, welche der Umkehrung des Gleichungssystems (1) entsprechen, bewerkstelligt. Es läßt sich so beweisen, daß

$$\tfrac{1}{2}N_6 = \frac{1}{2a_{66}}\,.$$

Allgemein lassen sich diese fünf relativen Minima durch die folgende Formel ausdrücken, deren Ableitung wir aber unterlassen:

$$\tfrac{1}{2} N_n = \begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{1n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{1n} & \dots & A_{nn} \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{1(n-1)} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{1(n-1)} & \dots & A_{(n-1)(n-1)} \end{vmatrix} \quad . \quad . \quad (27)$$

Wenn wir den Deformationskomponenten die Minimumzeilen der Form

$$\left.\begin{matrix} 1, & \varepsilon_y'', & 0, & 0, & 0, & 0 \\ 1, & \varepsilon_z''', & \varepsilon_z''', & 0, & 0, & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1, & \varepsilon_y^{VI}, & \varepsilon_z^{VI}, & \omega_x^{VI}, & \omega_y^{VI}, & \omega_z^{VI} \end{matrix}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

geben und die entsprechenden Minima als $\frac{1}{2}N_2'$, $\frac{1}{2}N_3'$, ... $\frac{1}{2}N_6'$, bezeichnen, so werden diese fünf Minima durch die allgemeine Formel

$$\tfrac{1}{2} N_n' = \begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{1n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{1n} & \dots & A_{nn} \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} A_{22} & \dots & A_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{2n} & \dots & A_{nn} \end{vmatrix} \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

bestimmt.

Die Minima $\frac{1}{2}N_2'$ und $\frac{1}{2}N_3'$ lassen dieselbe Ableitung wie $\frac{1}{2}N_2$ und $\frac{1}{2}N_3$ zu. Auch ist:

$$\tfrac{1}{2} N_6' = \frac{1}{2 a_{11}}.$$

2. Es ist ein Leichtes sich zu überzeugen, daß die notwendigen und hinreichenden Bedingungen der Positivität der potentiellen Energie durch die gefundenen relativen Minima $\frac{1}{2}N$ ausgedrückt werden können. Es bedeutet dies nämlich nichts anderes als die Ungleichungen (8) durch die folgenden gleichwertigen zu ersetzen:

$$A_{11} > 0, \quad \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{12} & A_{22} \end{vmatrix} : A_{11} > 0, \quad \begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{13} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{13} & \dots & A_{33} \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{12} & A_{22} \end{vmatrix} > 0, \dots$$

$$\begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{16} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{16} & \dots & A_{66} \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{15} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{15} & \dots & A_{55} \end{vmatrix} > 0.$$

Daher ergeben die Formeln (26) zusammen mit den Ansätzen (27) die folgende physikalische Darstellung der notwendigen und hinreichenden Bedingungen der Positivität von W:

$$W(1,0,0,0,0,0) > 0, \quad W_{\min}(\varepsilon_x, 1, 0, 0, 0, 0) > 0, \quad W_{\min}(\varepsilon_x, \varepsilon_y, 1, 0, 0, 0) > 0,$$
$$\dots \dots \dots \dots \quad W_{\min}(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z, \omega_x, \omega_y, 1) > 0.$$

Andererseits läßt sich vermittelst der Minima $\frac{1}{2}N$ eine verhältnismäßig nicht komplizierte Ableitung der notwendigen und hinreichenden

Bedingungen (8) und (9) für die Positivität von W geben, ohne daß W durch Transformation auf die kanonische Form gebracht würde. Wir führen dieselbe in der von uns herausgegebenen vollständigen Darstellung unseres Themas durch.

3. Die relativen Minima $\frac{1}{2}N'$ sind Ungleichungen einer bestimmten Art unterworfen. Die allgemeine Schlußfolgerung, welche diese Abhängigkeit feststellt, kann in der Form des folgenden Theorems, auf dessen Beweisführung wir hier verzichten, formuliert werden.

Theorem: Wenn $W^{II}, W^{III}, \dots W^{VI}$ die Größen der potentiellen Energie sind, welche den Systemen von Komponenten

$$\begin{array}{l} 1,\ \beta,\ 0,\ 0,\ 0,\ 0 \\ 1,\ \beta,\ \gamma,\ 0,\ 0,\ 0 \\ .\ \ .\ \ .\ \ .\ \ .\ \ . \\ 1,\ \beta,\ \gamma,\ \dots\ \zeta \end{array}$$

entsprechen, wo $\beta, \gamma \dots \zeta$ variable Komponenten sind, so bestehen für die relativen Minima von $W^{II}, W^{III}, \dots W^{IV}$ die Ungleichungen

$$W^{II}_{\min} > W^{III}_{\min} > W^{IV}_{\min} > W^{V}_{\min} > W^{VI}_{\min} \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Allerdings sind in einzelnen Fällen auch Gleichheiten zwischen diesen Minima möglich.

Die Ungleichungen (30) entspringen durchaus aus der Grundungleichung $W > 0$ und haben folglich keine selbständige physikalische Bedeutung. Sie können jedoch zur bequemen Ableitung einiger interessanter Formeln dienen, welche nur mit Mühe aus der allgemeinen Analyse der Grundungleichung zu folgern wären.

Übrigens werden wir in der vorliegenden Darstellung nur die Ungleichung

$$W^{II}_{\min} > W^{VI}_{\min},$$

oder ausgeschrieben

$$W^{II}(1,\ \varepsilon^{II}_y,\ 0,\ 0,\ 0,\ 0) > W^{VI}(1,\ \varepsilon^{VI}_y,\ \varepsilon^{VI}_z,\ \omega^{VI}_x,\ \omega^{VI}_y,\ \omega^{VI}_z)$$

benutzen.

Laut obigem ergibt sich:

$$\tfrac{1}{2}A_{11} - \tfrac{1}{2}\frac{A_{12}{}^2}{A_{22}} > \frac{1}{2\,a_{11}},$$

was gleichwertig ist mit

$$|A_{12}| < \sqrt{\left(A_{11} - \frac{1}{a_{11}}\right) A_{22}}.$$

Analog folgt

$$|A_{12}| > \sqrt{A_{11}\left(A_{22} - \frac{1}{a_{22}}\right)}.$$

Es sei bemerkt, daß die rechten Teile dieser zwei Ungleichungen im allgemeinen ungleich sind.

In verallgemeinerter Form kann man sie in der folgenden Formel darstellen

$$|A_{kl}| \text{ oder } |A_{lk}| < \sqrt{\left(A_{kk} - \frac{1}{a_{kk}}\right) A_{ll}} \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

wo k und l ungleiche Zahlen aus der Reihe 1, 2, . . . 6 sind und man Littera A und a, wie in unserer ganzen Untersuchung eine für die andere setzen kann.

Es ist leicht zu sehen, daß die durch diese Formeln bestimmten Grenzen der Seitenkonstanten enger sind als die, welche man aus (14) erhält.

Auf diese Weise können die Formeln (31) öfters für die annähernde Bestimmung der Größen $|A_{kl}|$ und $|A_{lk}|$ dienen. Vom allgemeinen Standpunkt aus wird aber der Wert dieser Beziehung dadurch herabgesetzt, daß in ihrem rechten Teil dieselben Größen $|A_{kl}|$ und $|A_{lk}|$ implizit enthalten sind.

Im besonderen entspringt aus (31) die folgende einfache Formel:

$$A_{kk} a_{kk} > 1 .$$

§ 6. Die einfachsten Anwendungen der Methode der bestimmten Substitutionen.

Die primitive Methode der bestimmten willkürlichen Substitution beruht auf der Tatsache, daß die Ungleichung $W > 0$ für den idealelastischen Körper bei jeglichen Komponentenwerten gültig ist. Diese Ableitungen der Konstantenbeziehungen zeichnen sich durch äußerste Einfachheit aus; ihr physikalischer Sinn ist gleichfalls begreiflich. Sie sind am Platz in den Fällen, wo die Allgemeinanalyse der quadratischen Form viel zu umständlich wäre.

Besonders interessant sind die Substitutionen der Zahlen 1, — 1 und 0.

1. Wir nehmen an, daß die Zeile der Deformationskomponentenwerte $(\varepsilon_x, \varepsilon_y, \ldots \omega_z)$ in der Form (1, 0, 0, 0, 0, 0) gegeben ist. Dann ergibt die Grundungleichung $W > 0$ in der Form (3)

$$A_{11} > 0.$$

Ebenso wird die Zeile 0, 1, 0, 0, 0, 0 uns $A_{22} > 0$ usw. geben. Dies ist das oft besprochene Resultat.

2. Die Zeilen der Form (1, 1, 0, 0, 0, 0) und (1, — 1, 0, 0, 0, 0) führen zu den Beziehungen

$$-\frac{A_{11}+A_{22}}{2}<A_{12}<\frac{A_{11}+A_{22}}{2} \text{ usw.}$$

Diese Beziehungen entspringen algebraisch aus (13).

3. Die Zeile der Form (1, 1, 1, 0, 0, 0) ergibt bei Verallgemeinerung die Formel:

$$\frac{A_{kk}+A_{ll}+A_{mm}}{2}+A_{kl}+A_{km}+A_{lm}>0 \quad . \quad . \quad (32)$$

wo die Indexe k, l m ungleiche Werte aus der Zahlenreihe 1, 2 . . . 6 haben.

4. Schließlich gibt uns die Zeile der Form (1, 1, 1, 1, 1, 1) die einfache Beziehung

$$A_{11}+A_{12}+\cdots+A_{65}+A_{66}>0 \quad \text{oder kürzer} \quad \sum A_{kl}>0:$$

Die Summe aller Elastizitätskonstanten ist stets positiv.

§ 7. Allgemeines über die Grenzen der Konstanten.

Aus der Reihe der abgeleiteten Ungleichungen zwischen den Elastizitätskonstanten überzeugen wir uns, daß die durch dieselben bestimmten Grenzen stets einen relativen Charakter tragen. In der Tat kann man außer den nullgleichen überhaupt keine absoluten Grenzen erwarten, da die Elastizitätsgrenzen als Größen, welche eine bestimmte physikalische Dimension haben, von der Wahl der Maßeinheiten abhängig sind.

In unserer Arbeit bestimmen wir überhaupt nur die Grenzen für die Seitenkonstanten, wobei in den einfachsten Formeln diese Grenzen allein durch die stets positiven Hauptkonstanten ausgedrückt werden. Bei dieser Fragestellung haben die Konstanten der Hauptdiagonale eine nullgleiche untere Grenze, mit anderen Worten, wir haben hier eine meist einseitig unabgeschlossene Begrenzung; aber für die Seitenkonstanten werden nach den angegebenen Methoden stets sowohl die unteren, als auch die oberen relativen Grenzen bestimmt, die ein zweiseitig abgeschlossenes Wertgebiet relativer Werte absondern.

Allerdings ist das Aufsuchen der allerengsten Grenzen für die Seitenkonstanten von besonderem Interesse, weil nur dies Gebiet der Konstanten stabile Systeme enthalten kann, die als statische bezeichnet werden. Außerhalb der engsten Grenzen erhält man zwei unabgeschlossene Gebiete der unstabilen, astatischen Systeme, und die Grenzwerte der

unter der Bedingung $W = 0$ bestimmten Konstanten ergeben die Systeme des indifferenten Gleichgewichtes.

Schließlich bemerken wir, daß angesichts des Prinzips der Energieerhaltung und des Prinzips der minimalen Arbeit in der Form der Grundungleichung $W > 0$ alle Seitenkonstanten der Elastizität sozusagen gleichberechtigt erscheinen, da für sie alle ein und dieselbe Einschränkungsformel erhalten wird. Dementsprechend läßt sich auch bezüglich der Hauptkonstanten eine analoge Bemerkung machen.

Es sei auch bemerkt, daß alle abgeleiteten Einschränkungen der Konstanten für beliebige rechtwinklige Komponentenzerlegung zu Recht bestehen.

§ 8. Die Anwendung der Ableitungen auf die Theorie gewisser symmetrischer Körper.

Die oben ausgeführten allgemeinen Ableitungen finden unmittelbar Anwendung bei den Kristallen des triklinen Systems und auch bei allen anderen Kristallen, wenn das elementare rechtwinklige Parallelepiped ohne Rücksicht auf die Lage der Symmetrieelemente ausgeschnitten worden ist.

Nun ist es von Interesse, die Ergebnisse der allgemeinen Ableitung an einfacheren Körpern nachzuprüfen. Wir beschränken uns auf folgende Beispiele:

1. Isotrope Substanzen.

2. Kubische Kristalle bei denen das elementare Parallelepiped parallel den bestehenden Symmetrieachsen der 4. Ordnung $L_4 \parallel OX$, $L_4 \parallel OY$, $L_4 \parallel OZ$ ausgeschnitten ist.

3. Substanzen mit sechszähliger Symmetrieachse L_6, wobei $L_6 \parallel OX$[1]).

Alle auf diese Fälle der Symmetrie bezogenen Formeln zeichnen sich durch ihre Einfachheit und Anschaulichkeit aus.

Andererseits muß man aber feststellen, daß für hochsymmetrische Körper die Mehrzahl der abgeleiteten komplizierten Formeln, welche zur Bestimmung der Konstantengrenzen dienen, in ihrem Werte verringert erscheinen und nur die einfachsten eine Anwendung finden. In diesem Sinne erweist sich unsere Betrachtung an den angeführten Beispielen als ungenügend.

---

1) Wir bemerken, daß in bezug auf die Elastizitätsphänomene die Achse L_6 der Kombination der Symmetrie mit c, L_6, $6L_2$, P, $6P'$ gleichwertig ist; auch ist sie der Symmetrieachse einer unendlich hohen »zyklischen« Ordnung gleichwertig; die letztere Symmetrieachse können wir eine monotrope nennen.

1. Das Hookesche Gesetz für isotrope Körper lautet:

$$\left.\begin{array}{l} \sigma_x = A_{11}\varepsilon_x + A_{12}\varepsilon_y + A_{12}\varepsilon_z \\ \sigma_y = A_{12}\varepsilon_x + A_{11}\varepsilon_y + A_{12}\varepsilon_z \\ \sigma_z = A_{12}\varepsilon_x + A_{12}\varepsilon_y + A_{11}\varepsilon_z \\ \vartheta_x = A_{44}\omega_x \\ \vartheta_y = A_{44}\omega_y \\ \vartheta_z = A_{44}\omega_z \\ \text{wobei}\quad A_{44} = A_{11} - A_{12} \end{array}\right\} \quad (33)$$

Diese linearen Ausdrücke enthalten drei Konstanten, von welchen nur zwei unabhängig sind.

Die notwendigen und hinreichenden Positivitätsbedingungen der potentiellen Energie führt in diesem Fall zu den folgenden Ausdrücken:

$$A_{11} > 0 \quad \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{12} & A_{11} \end{vmatrix} > 0 \quad \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{12} \\ A_{12} & A_{11} & A_{12} \\ A_{12} & A_{12} & A_{11} \end{vmatrix} > 0 \quad A_{44} > 0.$$

Die zweite Ungleichung kann in der Form

$$A_{11}^2 - A_{12}^2 = (A_{11} + A_{12})(A_{11} - A_{12}) = (A_{11} + A_{12})A_{44} > 0,$$

und die dritte in der Form

$$\begin{aligned} A_{11}^3 - 3A_{11}A_{12}^2 + 2A_{12}^3 &= (A_{11} + 2A_{12})(A_{11} - A_{12})^2 \\ &= (A_{11} + 2A_{12})A_{44}^2 > 0, \end{aligned}$$

geschrieben werden, woraus wir die definitive einfache Formulierung der notwendigen und hinreichenden Bedingungen in der Form der drei Ungleichungen

$$A_{11} > 0 \qquad -\frac{A_{11}}{2} < A_{12} \qquad A_{44} > 0$$

erhalten.

Wir stellen uns ferner die Aufgabe der Bestimmung der allerengsten Grenzen der Seitenkonstante.

Wir haben schon oben bewiesen, daß die obere und untere allerengste Grenze der Seitenkonstante sich im allgemeinen durch die Lösung der Ungleichung (25) finden läßt, unter Berücksichtigung einiger notwendigen Folgen der Grundungleichung.

Auf diese Weise haben wir im Fall des isotropen Körpers

$$0 < \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{12} & 0 & 0 & 0 \\ A_{12} & A_{11} & A_{12} & 0 & 0 & 0 \\ A_{12} & A_{12} & A_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{44} \end{vmatrix} = A_{44}^3 \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{12} \\ A_{12} & A_{11} & A_{12} \\ A_{12} & A_{12} & A_{11} \end{vmatrix} =$$

$$= A_{44}^3(A_{11} - A_{12})^2(A_{11} + 2A_{12}) = A_{44}^4(A_{11} - A_{12})(A_{11} + 2A_{12}).$$

In dieser Ungleichung kann der positive Faktor $A_{44}{}^4$ weggelassen werden; hierdurch wird die Frage auf die Lösung der Ungleichung

$$(A_{11} - A_{12})(A_{11} + 2A_{12}) > 0$$

zurückgeführt.

Aus obigem wissen wir, daß die Grundungleichung uns zwingt, diese beiden Faktoren als positiv anzunehmen; demnach werden die allerengsten Grenzen für A_{12} folgende sein:

$$-\frac{A_{11}}{2} < A_{12} < A_{11}: \quad \ldots\ldots \quad (34)$$

Als allerengste Grenzen der möglichen Werte der Seitenkonstante A_{12} des isotropen Körpers erscheint einerseits die negative Größe $-\frac{1}{2}A_{11}$, anderseits die Konstante A_{11}.

Entsprechend gilt für die allerengsten Grenzen des Verhältnisses $\frac{A_{12}}{A_{11}}$

$$-\frac{1}{2} < \frac{A_{12}}{A_{11}} < 1. \quad \ldots\ldots \quad (35)$$

Aus (34) lassen sich unter Berücksichtigung der Gleichung $A_{44} = A_{11} - A_{12}$ noch die folgenden leichtverständlichen Ungleichungen ableiten:

$$A_{12} > -\frac{1}{3}A_{44} \quad \text{und} \quad A_{44} < \frac{3}{2}A_{11}.$$

Die letztere Ungleichung ist insofern beachtenswert, als sie die obere Grenze der Hauptkonstante bestimmt.

Schließlich nimmt (31) für den isotropen Körper die spezielle Form an:

$$|A_{12}| < \sqrt{A_{11}\left(A_{11} - \frac{1}{a_{11}}\right)}. \quad \ldots\ldots \quad (36)$$

2. Der Ausdruck des Hookeschen Gesetzes für das kubische Kristallsystem bei einem elementaren, parallel den vierzähligen Symmetrieachsen ausgeschnittenen Parallelepiped, wird ganz so, wie für die isotrope Substanz, siehe (33), dargestellt; es fehlt aber die Verknüpfungsgleichung $A_{44} = A_{11} - A_{12}$. Demnach enthalten die linearen Ausdrücke jetzt drei verschiedene und unabhängige Elastizitätskonstanten.

Die notwendigen und hinreichenden Positivitätsbedingungen der potentiellen Energie lauten wie oben:

$$A_{11} > 0 \quad -\frac{A_{11}}{2} < A_{12} < A_{11} \quad A_{44} > 0.$$

Auch wird wie oben die Bestimmung der unteren und oberen allerengsten Grenzen der Seitenkonstante A_{12} auf die Ungleichung

$$A_{44} \cdot A_{44} \cdot A_{44} \cdot (A_{11} - A_{12}) \cdot (A_{11} - A_{12}) \cdot (A_{11} + 2A_{12}) > 0$$

zurückgeführt, woraus folgt, daß diese Grenzen identisch mit denen im Fall der isotropen Substanz sind.

3. Für eine Substanz mit sechszähliger Symmetrieachse, welche der Koordinatenachse OX parallel ist, heißt das Hookesche Gesetz:

$$\left.\begin{aligned}
\sigma_x &= A_{11}\varepsilon_x + A_{12}\varepsilon_y + A_{12}\varepsilon_z \\
\sigma_y &= A_{12}\varepsilon_x + A_{22}\varepsilon_y + A_{23}\varepsilon_z \\
\sigma_z &= A_{12}\varepsilon_x + A_{23}\varepsilon_y + A_{22}\varepsilon_z \\
\vartheta_x &= A_{44}\omega_x \\
\vartheta_y &= A_{55}\omega_y \\
\vartheta_z &= A_{55}\omega_z
\end{aligned}\right\} \qquad (37)$$

wobei $A_{44} = A_{22} - A_{23}$. Es enthält sechs verschiedene Konstanten, von denen fünf unabhängig sind.

Die notwendigen und hinreichenden Positivitätsbedingungen der Funktion W werden dabei folgendermaßen dargestellt:

$$A_{11} > 0 \quad \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{12} & A_{22} \end{vmatrix} > 0 \quad \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{12} \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ A_{12} & A_{23} & A_{22} \end{vmatrix} > 0 \quad A_{44} > 0 \quad A_{55} > 0.$$

Diese Formeln lassen sich vereinfachen, indem man sie in die Form

$$A_{11} > 0 \quad |A_{12}| < \sqrt{A_{11}\left(\frac{A_{22}+A_{23}}{2}\right)} \quad A_{44} > 0 \quad A_{55} > 0 \qquad (38)$$

bringt.

Die allerengsten Grenzen der Seitenkonstanten A_{12} und A_{23} werden aus folgender Ungleichung gefunden:

$$0 < \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{12} & 0 & 0 & 0 \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} & 0 & 0 & 0 \\ A_{12} & A_{23} & A_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{55} \end{vmatrix} = A_{44}A_{55}^2 \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{12} \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ A_{12} & A_{23} & A_{22} \end{vmatrix} =$$

$$= A_{44}A_{55}^2(A_{22} - A_{23})(A_{11}A_{22} + A_{11}A_{23} - 2A_{12}^2).$$

In dieser Ungleichung kann man die positiven Faktoren A_{55}^2 und A_{44} weglassen und findet die folgenden Ausdrücke der allerengsten Grenzen für A_{12} und A_{23}:

$$\left.\begin{aligned}
-\sqrt{A_{11}\left(\frac{A_{22}+A_{23}}{2}\right)} < A_{12} < \sqrt{A_{11}\left(\frac{A_{22}+A_{23}}{2}\right)} \\
-A_{22} + \frac{2A_{12}^2}{A_{11}} < A_{23} < A_{22}.
\end{aligned}\right. \qquad (39)$$

Hierzu treten noch die partiellen Ungleichungen

$$A_{22} > 0 \quad \text{und} \quad -\frac{A_{11}}{2} - A_{22} < 2A_{12} + A_{23},$$

welche aus (9) und (32) und auch eventuell die, welche aus der Anwendung der Formeln (31) entspringen.

Schließlich wollen wir noch daran erinnern, daß man allen erhaltenen Ausdrücken ganz analoge mittelst einer Substitution der Konstanten A durch die Konstanten a erhaltene Ausdrücke zufügen kann.

§ 9. Die Anwendung der Theorie auf den Beweis eines Postulates aus der Lehre von den festen Körpern.

In den Lehrbüchern der Physik, und zwar im Abschnitt über die festen Körper wird in der Regel das willkürliche Postulat angeführt, daß »das Körpervolumen sich nicht verringern könne, wenn man den Körper nach einer Richtung dehnt«. Man benutzt es, um den Satz zu folgern, daß die Poissonsche Konstante nicht größer als $\frac{1}{2}$ sein kann.

Dies im allgemeinen nicht einwandfreie Postulat ist im Fall der isotropen Substanz richtig und läßt sich für diese auf Grund unserer Theorie als Folge der Grundannahme leicht beweisen.

Im Interesse der Kürze wollen wir aber den Beweis unterdrücken und nur darauf hinweisen, daß die Ableitung auf Grund der Formeln (32) oder einfacher der linken Seiten von (35), welche für die Deformationskoeffizienten ausgeschrieben sind, erfolgt. Für den isotropen Körper dementsprechend auf Grund der Ungleichung

$$a_{11} + 2a_{12} > 0.$$

Das Postulat ist auch für das kubische Kristallsystem und im allgemeinen für jede Substanz richtig, bei der die folgende Ungleichung stattfindet:

$$a_{11} + a_{12} + a_{13} > 0.$$

§ 10. Die Anwendung der Theorie auf die praktischen Elastizitätskonstanten, insbesondere auf die Poissonsche Konstante.

Mit den Fragen über die Einschränkung der Werte der praktischen Elastizitätskonstanten im Zusammenhang mit der Positivität der potentiellen Energie haben sich Betti, Kirchhof, Cosserat, Korn, Jassinsky, Duhem, Cesàro, Planck u. a. befaßt.

Jassinsky[1]) hat auf diese Weise die obere Grenze der Poissonschen Konstante μ festgestellt. Duhem und Cesàro operierten mit anderen praktischen Konstanten, für welche sie eine untere Grenze feststellten, die sie aber nur als hypothetisch bezeichneten.

1) Jassinsky, Gesammelte Werke (Russisch), III (1904).

Im allgemeinen ist es bekannt, daß alle elastischen Eigenschaften der isotropen Substanz durch zwei Parameter bestimmt werden, als welche diese oder jene zwei praktischen Elastizitätskonstanten dienen können. Die größte Verbreitung hat das folgende System der zwei Konstanten:

E Youngscher Modul und
μ Poissonsche Konstante.

Definitionsgemäß ist

$$E = \frac{1}{a_{11}} \qquad \mu = -\frac{a_{12}}{a_{11}}.$$

Alle Konstanten A und a des isotropen Körpers können durch E und μ ausgedrückt werden. Wenn wir aber eine entsprechende Substitution in unsere allgemeinen Formeln einführen, so erhalten wir die Beziehungen

$$E > 0 \quad \text{und} \quad -1 < \mu < \tfrac{1}{2}. \qquad (40),\ 41)$$

Das Bestehen der Ungleichungen (40) und (41) erscheint als notwendige und hinreichende Bedingung der Positivität der potentiellen Energie, was auch auf dem Wege einer unmittelbaren Analyse des partiellen Ausdruckes

$$2\,W = \frac{1}{E}\left[(\sigma_x{}^2 + \sigma_y{}^2 + \sigma_z{}^2) - 2\,\mu(\sigma_x\sigma_y + \sigma_x\sigma_z + \sigma_y\sigma_z) + (1+\mu)(\vartheta_x{}^2 + \vartheta_y{}^2 + \vartheta_z{}^2)\right]$$

gezeigt werden kann.

Dieser Ausdruck erlaubt uns auch zu beweisen, daß die allerengsten Grenzen der Poissonschen Konstante -1 und $\frac{1}{2}$ sind, wie es in der Formel (41) steht. Zum selben Schluß führt auch die Anwendung der Formel (35).

Es ist von Interesse zu vermerken, daß die vereinigte Anwendung des Prinzips der Energieerhaltung und des Prinzips der minimalen Arbeit für μ solche Grenzen ergibt, daß negative Werte dieser Koeffizienten nicht ausgeschlossen sind.

Bemerkungen über die Grenzen des Koeffizienten μ sind in allen klassischen Lehrbüchern der Physik enthalten. Seine obere Grenze, welche gleich $\frac{1}{2}$ ist, kennt man schon längst. Man findet sie in der Regel, indem man das Postulat der Unmöglichkeit einer Volumenverringerung des isotropen Körpers bei dessen Dehnung nach einer Richtung[1]) benutzt. Wir haben schon gesehen, daß auf Grund unserer Theorie dieses Postulat für den isotropen Körper als Theorem bewiesen werden kann. Die Vorzüge der Methode, die Grenzen von μ unmittelbar und ohne Berufung auf ein solches Postulat aufzusuchen, sind unbestreitbar.

---

1) Siehe z. B. O. Chwolson, Physikkurs (Russisch) **1**, 587 (1923).

Die Erfahrung zeigt, daß die Poissonsche Konstante fast stets positiv ist und dabei in der Regel die Bedingung der oberen Grenze erfüllt wird.

Wir machen auf die linke Grenze der Werte der Poissonschen Konstante gleich — 1 aufmerksam, die augenscheinlich nicht auf Grund des erwähnten Postulats gefunden werden kann. Aus den Erfahrungen ist uns nur ein einziger Fall bekannt, wo μ negativ erscheint, und zwar der Fall eines Experimentquarzfadens, für welchen die Autoren Threllfall und Boys[1]) $\mu = -0{,}102$ gefunden haben.

Zur Übersicht lassen wir zwei Tabellen für die praktischen Konstanten

E Youngscher Modul,
E' Modul der einseitigen Schichtkompression,
N Schubmodul,
K Modul der allseitigen Kompression

folgen, und zwar bei den drei Werten μ: $\frac{1}{2}$, 0 und -1. In der ersten Tabelle nehmen wir an, daß K ungleich Null, positiv und definitiv ist und machen dieselbe Voraussetzung für N in der zweiten Tabelle.

Tabelle 1.

μ	E	E'	N
$\frac{1}{2}$	0	K	0
0	$3K$	$3K$	$\frac{3}{2}K$
-1	$9K$	$+\infty$	$+\infty$

Tabelle 2.

μ	E	E'	K
$\frac{1}{2}$	$3N$	$+\infty$	$+\infty$
0	$2N$	$2N$	$\frac{2}{3}N$
-1	0	$\frac{3}{4}N$	0

Eine detaillierte Betrachtung dieser Tabellen legt den Gedanken nahe, daß der Wert $\mu = \frac{1}{2}$ den flüssigen Zustand charakterisiert, welcher ein erhebliches Widerstandsvermögen gegenüber der Volumenveränderung bei geringem Widerstandsvermögen gegenüber der Formveränderung besitzt.

Stokes und Bock nehmen an, daß für alle festen Körper dicht unterhalb ihres Schmelzpunktes μ dem Werte $\frac{1}{2}$ nahe liegt. Die vorhandenen Versuche bestätigen das im allgemeinen. Demgegenüber erhalten wir beim Werte $\mu = -1$ ein außerordentlich hohes Widerstandsvermögen gegen die Veränderung der geometrischen Form bei geringem Widerstandsvermögen gegen die Volumenveränderung, was, wie es scheint, hauptsächlich den festen Körper charakterisieren muß.

Als Gegenstück zu den Ideen von Stokes und Bock hielten wir für gelegen vorauszusetzen, daß bei niedrigen Temperaturen der Koeffizient μ einen negativen Wert annimmt und vielleicht bei der Annäherung an

1) Siehe Edser, Allgemeine Physik (Russisch).

die absolute Temperatur $T = 0$ nach -1 strebt. Jedenfalls besitzen experimentelle Untersuchungen von μ bei möglichst niedrigen Temperaturen ein großes Interesse, da man wenigstens erwarten kann, daß für alle isotropen Substanzen die Poissonsche Konstante dabei einen und denselben spezifischen Wert annimmt.

Somit enthält das Gebiet der Werte μ von -1 bis $\frac{1}{2}$ bei positivem E die ganze Skala der stabilen Zustände des festen isotropen Körpers.

Wir wollen noch zum Schluß folgende interessanten Ungleichungen anführen, welche aus der Formel durch den Übergang zu den praktischen Konstanten erhalten werden.

Wir nehmen an, daß wir die früher eingeführten Bezeichnungen noch ergänzen durch folgende:

λ erster Koeffizient von Lamé,

β Koeffizient der Querkompression, welche mit der Längsdehnung einhergeht,

α Koeffizient der linearen Stabdehnung,

α' Koeffizient der einseitigen Schichtkompression.

Dann kann man

$$|\lambda| < \sqrt{E'(E' - E)} \quad \text{und} \quad |\beta| < \sqrt{\alpha(\alpha - \alpha')}$$

schreiben.

Diese einfachen Ungleichungen bestimmen in vielen Fällen verhältnismäßig sehr enge Grenzen.

Die erste von ihnen können wir folgendermaßen lesen: Der erste Koeffizient von Lamé ist stets absolut kleiner als das geometrische Mittel aus dem Modul der einseitigen Schichtkompression und der Differenz zwischen demselben und dem Youngschen Modul.

§ 11. Zusammenstellung der Befunde und der experimentellen Ergebnisse.

Zur Ergänzung der vorgetragenen Theorie stellen wir die Resultate unserer Formeln den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen von Voigt u. a. gegenüber.

Es ergibt sich eine volle Bestätigung der abgeleiteten Formeln durch die physikalischen Werte. Wir beschränken uns hier auf drei Beispiele.

1. Für den harten Stahl ist in Kilogramm und Zentimeter:

$$A_{11} = 2700000$$
$$A_{12} = 1103000$$
$$a_{11} = 0{,}000000485.$$

Bei Anwendung der Formel

$$-\frac{A_{11}}{2} < A_{12} < A_{11} \quad \text{und} \quad |A_{12}| < \sqrt{A_{11}\left(A_{11} - \frac{1}{a_{11}}\right)}$$

erhalten wir:

$$-1\,350\,000 < 1\,103\,000 = A_{12} < 2\,700\,000$$
$$1\,103\,000 = |A_{12}| < 1\,313\,000.$$

2. Für den Pyrit haben wir in denselben Einheiten

$$A_{11} = 3\,680\,000$$
$$A_{12} = 483\,000$$
$$a_{11} = 0{,}000\,000\,283.$$

Bei Anwendung derselben Formeln wie für den harten Stahl erhalten wir:

$$-1\,840\,000 < -483\,000 = A_{12} < 3\,680\,000$$
$$483\,000 = |A_{12}| < 733\,000.$$

3. Für den Beryll haben wir in denselben Einheiten:

$$A_{11} = 2\,409\,000$$
$$A_{22} = 2\,746\,000$$
$$A_{12} = 674\,000$$
$$a_{11} = 0{,}000\,000\,462$$
$$a_{22} = 0{,}000\,000\,432.$$

Bei Anwendung der Formeln

$$|A_{12}| < \sqrt{A_{11} A_{22}}, \quad |A_{12}| < \sqrt{A_{11}\left(A_{22} - \frac{1}{a_{22}}\right)}$$

und

$$|A_{12}| < \sqrt{\left(A_{11} - \frac{1}{a_{11}}\right) A_{22}},$$

erhalten wir:

$$674\,000 = |A_{12}| < 2\,570\,000$$
$$674\,000 = |A_{12}| < 1\,020\,000$$
$$674\,000 = |A_{12}| < 820\,000.$$

Einen ausführlicheren Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen führen wir in der von uns herausgegebenen vollständigen Behandlung unseres Themas[1]) durch, auf die wir den Leser zwecks einer ausführlicheren Bekanntschaft mit den hier aufgestellten Fragen verweisen.

Leningrad 1922—25, Polytechnisches Institut.

Eingegangen den 1. April 1926.

---

1) P. Bechterew, Analytische Untersuchung des verallgemeinerten Hookeschen Gesetzes. Anwendung der Lehre von der potentiellen Energie und des Prinzips der minimalen Arbeit (Russisch). Im Selbstverlag des Autors; Leningrad 1925.

XXIII. Die Symmetrie und der Elementarbereich von Zinntetrajodid.

Von

Roscoe G. Dickinson in Pasadena.

(Mit 1 Textfigur.)

Das Zinntetrajodid, SnJ_4, ist von Groth[1]) als kubisch dyakisdodekaedrisch (kubisch paramorph T_h) beschrieben; die von Groth an Kristallen aus CS_2-Lösung beobachteten Formen sind: {111}, {210}, {211}, {100}; sowie in Spuren {110}, {120} und ein Dyakisdodekaeder in der Zone [210.111]. Retgers[2]) beobachtete an Kristallen aus CH_2J_2-Lösung fast ausschließlich Oktaeder, oft mit kleinen Pentagondodekaederflächen {210} und selten {211}. Auf die Zugehörigkeit von SnJ_4 zum kubischen System ist aus der optischen Isotropie[1 und 2]) der Substanz zu schließen. Die Bestimmung der Klasse T_h wurde auf Grund der Flächenentwicklung angenommen.

Aus einer Untersuchung der Struktur dieser Substanz mittelst Laue- und Spektralaufnahmen schloß der Verfasser[3]), daß der kubische Elementarkörper die Kantenlänge $d_{100} = 12,23$ Å hat und acht SnJ_4 enthält; die Raumgruppe wurde als T_h^6 angegeben, mit folgender Zuordnung der Atome: acht Sn $(u\ u\ u)$ und gleichwertige Punktlagen; acht J $(v\ v\ v)$; 24 J $(x\ y\ z)$. Die mitgeteilten Parameterwerte sind angenähert $u = \frac{1}{8}$, $v = \frac{1}{4}$, $x = 0$, $y = 0$, $z = \frac{1}{4}$; daß diese Werte nicht ganz genau sein können, folgt aus dem Auftreten einer Anzahl von mit ihnen unverträglichen Interferenzpunkten. Die Werte $u = 0,129$, $v = 0,253$, $x = 0,009$ $y = 0,001$, $z = 0,253$ wurden als bessere vorgeschlagen. Zu ungefähr derselben Zeit veröffentlichten Mark und Weissenberg[4]) eine Erörterung der Struktur von SnJ_4 auf Grund einer Laueaufnahme und mehreren Schichtliniendiagrammen. Sie gaben einen Elementarkörper an mit $d_{100} = 6,04$, der ein SnJ_4 enthält. Sie hielten die Raumgruppe T_d^1 für

---

1) Groth, Chemische Kristallographie **1**, 231.

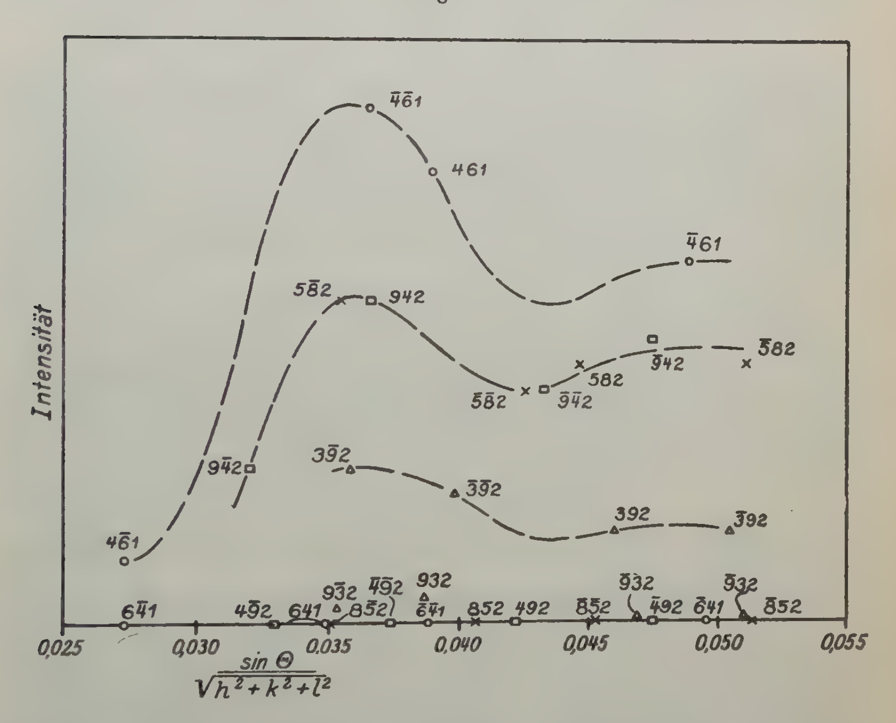
2) Retgers, Zeitschr. f. Krist. **22**, 270 (1894).

3) Dickinson, J. Am. Chem. Soc. **45**, 958 (1923).

4) Mark und Weissenberg, Zeitschr. f. Physik **16**, 18 (1923).

wahrscheinlich. Neulich hat H. Ott [1]) eine Untersuchung vermittelst Pulveraufnahmen veröffentlicht und einen Elementarkörper, der ebenfalls ein SnJ_4 enthält, angegeben ($d_{100} = 6{,}12$ Å). Die Ottsche Struktur ist: Sn, (0 0 0); vier J, $(u\,u\,u)$ $(u\,\bar{u}\,\bar{u})$ $(\bar{u}\,u\,\bar{u})$ $(\bar{u}\,\bar{u}\,u)$ mit $u = \frac{1}{4}$, und ist aus den Raumgruppen T^1 oder T_d^1 ableitbar. Demnach haben zwei dieser Untersuchungen zu einem kleinen Elementarkörper geführt und zu einer Raumgruppe, die nicht leicht mit der makroskopischen Symmetrie vereinbar ist. Eine dritte Untersuchung ergab einen Elementarkörper, der

Fig. 1.



die doppelte Linearausdehnung des kleineren hat und eine Raumgruppensymmetrie, die mit der makroskopischen Symmetrie im Einklang steht.

Die Ottsche Erörterung berücksichtigt die vom Verfasser früher gegebenen Lauedaten nicht. Sie beweist z. B. nicht, warum der Fleck erzeugt durch (942) auf der Aufnahme deutlich zum Vorschein kommt, während der $(4\bar{9}2)$ entsprechende abwesend ist. Diese zwei Ebenen haben Lagen, die Flecke in ungefähr demselben Abstand vom Primärfleck geben könnten; es folgt daraus die Gleichheit ihrer Reflexionswinkel

1) H. Ott, Zeitschr. f. Krist. **63**, 224 (1926).

und daher auch der Wellenlängen, die sie ihrer Lage und ihren Ebenenabständen nach zu reflektieren befähigt sind. Daten, die Fälle dieser Art ausführlicher als vorher darstellen, sind in der Fig. 1 gezeigt, worin die Ordinaten geschätzte Intensitäten in willkürlichem Maß und die Abszissen $\frac{2 \sin \vartheta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ sind. Die Werte (hkl) wurden leicht aus einer graphisch konstruierten gnomonischen Projektion ermittelt; der Primärstrahl war nur wenig gegen die Senkrechte auf (001) geneigt. Die Berechnung der »$\sin \vartheta$«-Werte erfordert nur die Abstände von dem Kristall bis zum Film und vom Primärflecke bis zu den Laueflecken. Die Abszissen sind natürlich $n\lambda$ proportional, und zwar mit dem Verhältnisfaktor d_{100}. Wesentlich dieselben Daten wie in der Figur sind mit einem zweiten Kristall erhalten worden. Und die Folgerung, daß die Intensität bewirkt durch $\{hkl\}$ nicht gleich ist derjenigen von $\{khl\}$, ergab sich aus verschiedenen symmetrischen und unsymmetrischen Aufnahmen mit dem einfallenden Strahl normal bzw. ungefähr normal zu (100) und (111). Solche Daten sind durch keine Struktur erklärbar, die aus einer mit T_d isomorphen Raumgruppe[1]) ableitbar ist.

Der Wert von $\sin \vartheta$ für $(4\bar{6}1)$ war 0,099; der berechnete Wert von $n\lambda$ für diesen Interferenzfleck ist 0,167 Å, wenn man $d_{100} = 6{,}12$ Å nimmt. Eine so kleine Wellenlänge erfordert eine Betriebsspannung der Röntgenröhre von wenigsten 74 KV; die gebrauchte Maximalspannung war aber nur 54 KV. Diese Schwierigkeit besteht nicht, wenn man $d_{100} = 12{,}23$ Å nimmt. Überdies sind wir auf Grund des größeren Wertes von d_{100} in der Lage, die steile Zunahme links in der Figur der K-Absorptionsgrenze von Jod und den geringeren Abfall rechts derjenigen von Silber zuzuschreiben.

Diese Lauedaten fordern demgemäß den größeren Elementarkörper und eine mit T oder T_h isomorphe Struktur. Diese Schlüsse werden durch folgende neue Spektraldaten von (210) und (120) bestätigt. Mittelst eines Reflexionsgoniometers wurde eine entwickelte (210)-Fläche an einem aus CS_2-Lösung erhaltenen Kristall identifiziert. Molybdän-K-Linien wurden von dieser Fläche bei gleichförmiger Drehung des Kristalls photographiert. Zwischen Kristall und Film wurde ein zylindrischer, eine Spalte enthaltender, Messingschirm eingestellt und um dieselbe Drehachse wie der Kristall aber mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit gedreht; der Zweck des Schirmes war, etwaige nicht durch (210) be-

1) Da die Ottsche Struktur sowohl aus T^1 wie aus T^1_d ableitbar ist, könnte die bloße Ungleichheit von $\{hkl\}$ und $\{khl\}$ damit erklärt werden, daß man eine passende Elektronenanordnung annimmt. Aber auch mit dieser speziellen Voraussetzung könnte man der Notwendigkeit des größeren Elementarkörpers nicht entgehen.

Reflexionen von *MoK*-Strahlen durch SnJ_4.

Linie	Beob. Abstand cm		Ber. Abstand	Intensität		S_{Ott}	$S_{Dickinson}$	
	(210)	(120)	(d=12,23)	(210)	(120)		(210)	(120)
β	1,17	—	1,16	schw.	—			
α_1, α_2	1,30	—	1,30	m.	—	—	$0{,}2J - 5{,}8Sn$	0
α_1	—	—	2,65	—	—	Sn	$-0{,}5J + 0{,}4Sn$	$0{,}2J + 0{,}5Sn$
α_1	—	—	4,11	—	—	—	$-0{,}5J + 5{,}2Sn$	0
β	4,96	4,99	5,02	m.	m.			
α_1	5,70	5,73	5,77	st.	st.	$4J - Sn$	$30{,}8J - 7{,}8Sn$	$30{,}8J - 7{,}8Sn$
α_2	5,76	5,78	5,80	m.	m.			

wirkte Interferenzen auszuschließen. Hernach wurde eine (120)-Fläche an demselben Kristall geschliffen und auch mit Hilfe derselben Spektren photographiert. In der zweiten und dritten Spalte der Tabelle sind die Abstände der beobachteten Linien von der Mitte des Primärstrahls wiedergegeben. Der Film war senkrecht zum Primärstrahl und 10,0 cm von dem Kristall entfernt. Das erste Spektrum gegeben durch (210) ist unmöglich, wenn der Elementarkörper ein $d_{100} = 6{,}12$ Å hat (denn n wäre dann $\frac{1}{2}$), und ist nur durch eine größere Elementareinheit zu erklären. Die Abwesenheit des Spektrums in erster Ordnung von (120) ist für irgendeine Struktur mit der Symmetrie T_h^6 zu erwarten. Daß alle diese Spektren mit den vom Verfasser angegebenen Parameterwerten nicht in Widerspruch stehen, kann man aus den in der achten und neunten Spalte der Tabelle gegebenen Strukturfaktoren sehen.

Es besteht indessen kein wesentlicher Widerspruch zwischen der Strukturbestimmung des Verfassers und den Daten der anderen Beobachter. Mit den Parameterwerten des Verfassers bilden die Jodatome annähernd ein flächenzentriertes Gitter mit halbierter Translationsgruppe, also mit $d_{100} = \frac{1}{2} \times 12{,}23$ Å. Daher sind Interferenzen erster Ordnung (größerer Elementarkörper) relativ schwach. Daß andere Beobachter verfehlten, den größeren Elementarkörper zu entdecken, kann man der ungenügenden Belichtung zuschreiben, die es verunmöglicht, schwächere Interferenzen herauszubringen [1]. Da weiterhin die Anordnung der Jodatome in des Verfassers und Otts Struktur angenähert dieselbe ist, ergeben sich für beide die starken Reflexionen als die gleichen, und zwar gleich denjenigen, die von Ott bereits mitgeteilt worden sind [2]. In diesem

1) Mark und Weissenberg (loc. cit., Fußnote, s. 21) selbst bemerken: »Es erscheint uns aber nicht ausgeschlossen, daß sehr schwache Reflexionen sich der Beobachtung entzogen haben«.

2) Die Anordnung der Zinnatome ist in den zwei Strukturen ganz verschieden.

Zusammenhange soll noch bemerkt werden, daß die Ottsche Struktur für alle Interferenzen ungerader Ordnung (kleiner Elementarkörper) den Strukturfaktor *Sn* von Ebenen mit gemischten Indizes liefert, obgleich Ott keine solchen Interferenzen gefunden hat. Es wurde schon vorher gezeigt, daß die Struktur des Verfassers in den Fällen (100) und (110) für Interferenzen dieser Art zu sehr kleinen Werten des Strukturfaktors Anlaß gibt.

In einer Untersuchung des kubischen Kristalls Germaniumtetrajodid, GeJ_4, haben Jaeger, Terpstra und Westenbrink[1]) praktisch dieselbe Struktur wie die SnJ_4-Struktur vom Verfasser gefunden. Sie betrachten daher die SnJ_4-Struktur, die nur ein SnJ_4 in der Einheitszelle enthält, als wahrscheinlich unrichtig.

Zum Schluß sei bemerkt, daß es nicht gerechtfertigt erscheint, die Struktur mit acht SnJ_4 in dem Elementarkörper und die Raumgruppensymmetrie T_h^6 zu verwerfen, denn diese steht im Einklang mit den kristallographischen wie auch den röntgenographischen Beobachtungen, während dies mit der einfacheren Struktur nicht der Fall ist. Eine weitere Untersuchung sollte sich, wenn möglich, eine eingehendere Prüfung der angegebenen Parameterwerte zum Ziele setzen.

Eingegangen den 2. September 1926.

---

1) Jaeger, Terpstra u. Westenbrink, Proc. K. Akad. Wet. Amst. 28, 747 (1925).

XXIV. Phosphophyllit und Reddingit von Hagendorf.

Von

H. Steinmetz in München.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Das Mineral Phosphophyllit wurde vom Verfasser in einer früheren Arbeit[1]) kristallographisch beschrieben. Infolge seiner Einziehung zum Heeresdienst wurde er an der Ausführung der Analysen verhindert, und in seiner Abwesenheit das damals sehr spärliche Analysenmaterial Herrn Dr. Spengel zur Bearbeitung übergeben und dessen Analyse in der erwähnten Arbeit publiziert. Jahrelang ist dann das fragliche Mineral nicht mehr gefunden worden; erst im vorigen Jahre kam die mineralogische Sammlung des Staates in Besitz von neuem Material, und die Analyse, die seinerzeit zu einem merkwürdigen Sulfat-Phosphat geführt hatte, konnte neuerdings wiederholt werden. Dabei ergab sich ein von dem Ergebnis der Spengelschen Analyse so vollkommen abweichender Befund, daß alle damals gemachten Angaben über die chemische Natur des Phosphophyllits als falsch zu bezeichnen sind. Wie jenes Ergebnis

Analysentabelle.

Angewandte Substanzmge.	Gefundene Menge von	%-Gehalt	Mittel	Molekular-Verhältnisse		
0,1484	1,2890	32,60 P_2O_5				
0,1634	1,4074	32,33	32,51	0,228		1
0,1176	1,0216	32,60				
0,1486	2,5 cm³ Permgnt. 0,00712	12,00				
0,1710	2,9 » » 0,00717	12,17				
0,1120	1,95 » » 0,00717	12,49	12,24	0,170		
0,0816	1,4 » » 0,00717	12,31				
0,3262	0,0174 Mn_3O_4	4,96	4,96	0,07	0,67	3
0,3262	0,2442 $PO_4Zn.NH_4$	34,15	34,26	0,43		
0,1367	0,0880 »	34,37				
0,4030	0,0660 H_2O	16,52	16,52	0,92		4
			S. 100,49			

---

1) H. Laubmann u. H. Steinmetz, Zeitschr. f. Krist. **55**, 523 (1920).

zustande kommen konnte, entzieht sich der Beurteilung des Verfassers. Es handelt sich in dem Phosphophyllit um ein Mangan und Eisen enthaltendes Zinkphosphat mit 4 Mol. Wasser.

Die Phosphorsäure wurde aus der salpetersauren Lösung des Minerals mit Ammonmolybdat gefällt. Das Eisen in eigener Portion in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat titriert; 1 ccm Perm.-Lsg. entsprach 0,00712 bzw. 0,00717 g FeO.

Zur Trennung des Mangans und Zinks wurde die oxydierte salzsaure Lösung des Minerals mit Ferrichlorid in 6fachem Überschuß und mit Ammonazetat versetzt und nach dem Erhitzen mit genügendem Wasser das basische Ferriphosphat abfiltriert. Im P_2O_5-freien Filtrat wurde das Mangan mit Brom und Ammoniak gefällt. Im Filtrat wurden die Ammonsalze durch Eindampfen mit konz. Salpetersäure zerstört, dann — ergebnislos — mit Ammonoxalat auf Calcium geprüft. Hierauf wurde das Zink mit Ammonsulfid abgeschieden; im Filtrat war mit Phosphorsalz kein Magnesium fällbar. Das Zinksulfid wurde wieder gelöst und als Zinkammonphosphat zur Wägung gebracht.

Die Formel des Phosphophyllits läßt sich demnach allgemein ausdrücken durch: $P_2O_5 . 3\,MeO . 4\,H_2O$. Das Verhältnis von $(FeO + MnO)$: ZnO ist 1 : 1,75, das Zink spielt also eine sehr wesentliche Rolle. Das seit langem bekannte Zinkphosphat von analoger Zusammensetzung $P_2O_5 . 3\,ZnO . 4\,H_2O$ ist der Hopeït[1]). Doch ist der Phosphophyllit nicht als ein Hopeït anzusehen, in dem ein Teil des Zinks durch Eisen und Mangan isomorph ersetzt ist. Hopeït kristallisiert rhombisch, Phosph. monoklin. Trotzdem weisen beide Mineralien eine gewisse kristallographische Ähnlichkeit auf, wie folgende Tabelle zeigt:

	Phosphophyllit		Hopeït
(001) : (100)	89° 32′		90° 0′
(001) : (011)	60 10		60 05
(010) : (110)	43 56	(010) : (120)	46 21
Vollkommene Spaltbarkeit	(001)		(001)

Dagegen ist die Ebene der opt. Achsen im Hopeït {100}, mit der spitzen Bisektrix in Richtung der c-Achse, beim Phosphophyllit ist die Achsenebene die Symmetrieebene.

An neuen Flächen wurden noch beobachtet: $p\{125\}$; (001) : (125) = 37° 40′, gemessen 37° 50′; bei der nicht sehr vollkommenen Flächenausbildung an dem fraglichen Kristall könnte diese Messung nicht mit Sicherheit von der (001) : ($\bar{1}$25) = 37° 49′ unterschieden werden, doch ist aus der Kombination das Auftreten von {125} sichergestellt. Der

1) M. H. Ungemach, Bull. soc. min. franç. **33**, 132 (1910).

Habitus der neuerdings gefundenen Kristalle ist im wesentlichen der von Fig. 17 u. 18 der früheren Arbeit. Um die Fläche {100} liegen zumal in dem Zonenstück gegen *c* Vicinale, so daß *a* mit diesen häufig calottenartig, flach gekrümmt erscheint.

Die Brechungsindizes, gemessen an einer Spaltungsplatte nach {001}, ergaben: $\alpha = 1{,}595$; $\beta = 1{,}606$; $\gamma = 1{,}617$ *Na*-Licht.

Phosphophyllit ist eine Neubildung auf den Hagendorfer Pegmatiten. Er findet sich niemals im Aggregat der Primärphosphate, wie es z. B. teilweise noch mit Vivianit der Fall ist. Er tritt stets auf Klüften auf, teils frei in Hohlräumen, teils in der Kluftausfüllung in einem Haufwerk von Triplit, Glimmerschuppen und graulichweißen Zersetzungsmassen. Bei fast allen Vorkommnissen ist in der nächsten Umgebung Zinkblende zu finden, die als primäre Bildung in den Hagendorfer Pegmatiten, wenigstens in den Phosphatschlieren nicht selten ist und sich durch einen Gehalt an Indium auszeichnet[1]). Zweifellos ist der Phosphophyllit auf Kosten dieser Zinkblende entstanden. Bemerkenswert ist folgende Tatsache: Erhitzt man Kristalle des Minerals trocken im Röhrchen und läßt den entweichenden Wasserdampf über Bleiacetatpapier streichen, so tritt eine unverkennbare Schwärzung desselben ein; es wird also beim Erwärmen occludierter Schwefelwasserstoff abgegeben. Dessen Menge ist nicht groß; aber sein Dasein beweist, daß sich das Mineral bei einer sauren Einwirkung auf das Zinksulfid gebildet haben muß, so daß eine gewisse SH_2-Atmosphäre vorhanden war. Nun sind aber die Primärphosphate lauter normale Salze, und das Auftreten von juvenilen Lösungen mit freier Phosphorsäure ist wenig wahrscheinlich. Vermutlich haben hier heiße Thermalwässer, wahrscheinlich mit CO_2-Gehalt (als letzte Gefolgschaft der Pegmatite), die Ferromanganphosphate des Pegmatits angegriffen, wobei durch Hydrolyse neben — nicht mehr vorhandenen — Eisen- und Manganhydroxyden freie Phosphorsäure entstand, die nun ihrerseits wieder auf die Zinkblende einwirkte. Daß es hierbei, auch wenn dieser Vorgang sich in der Nähe der Oberfläche abspielte, nicht zur Bildung von Strengit und Phosphosiderit kam, wie in dem benachbarten Pleystein, ist jedenfalls dem reduzierenden Einfluß des Schwefelwasserstoffs zuzuschreiben.

Die in früheren Arbeiten[2]) [3]) hervorgehobene Ähnlichkeit der Vorkommnisse von Branchville[4]) und Hagendorf findet durch den im

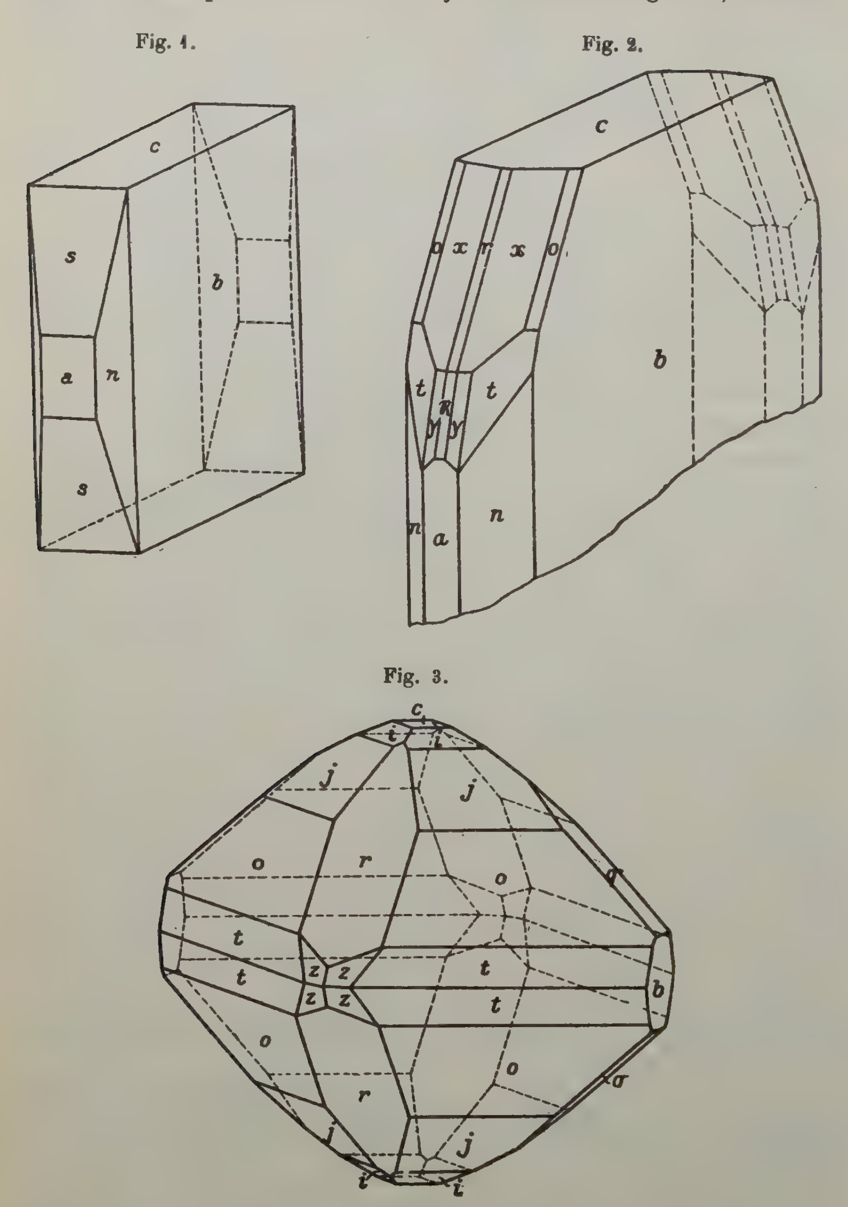
1) F. Henrich, H. Laubmann u. Prell, Zeitschr. f. angew. Chem. **37**, 877 (1924).

2) H. Laubmann u. H. Steinmetz, Zeitschr. f. Krist. **55**, 523 (1920).

3) Fr. Müllbauer, Zeitschr. f. Krist. **61**, 318 (1925).

4) G. J. Brush und E. S. Dana, Zeitschr. f. Krist. **2**, 548 (1878); **3**, 584 (1879); **18**, 18 (1891).

folgenden beschriebenen Reddingit eine neue Bestätigung. In den Hagendorfer Phosphatnestern ist von jeher vielfach ein grünes, kristallo-

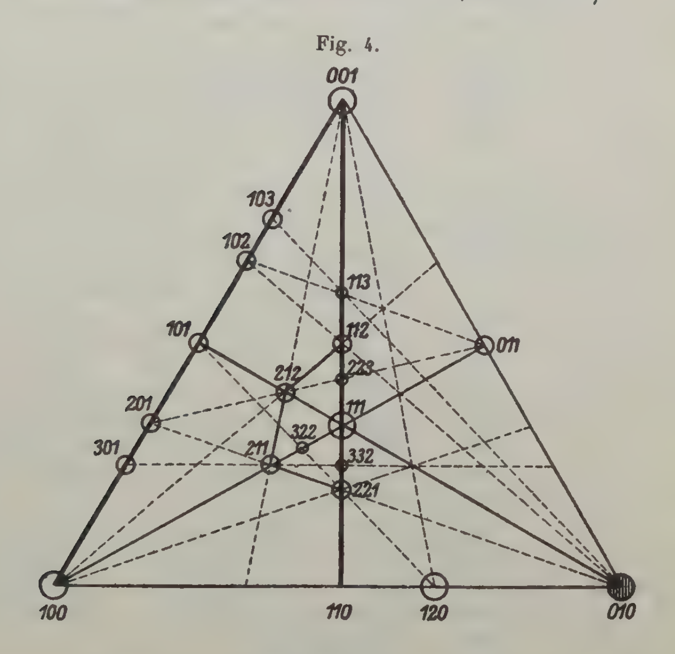


graphisch schlecht ausgebildetes Mineral gefunden worden, das seinerzeit nach dem Vorschlag von E. Weinschenk † in der ersten Arbeit als

Phosphoferrit bezeichnet wurde. Es wurde neuerdings wieder häufiger in engster Verwachsung mit Triploidit, Lehnerit und primärem Vivianit gefunden; und wenn letzterer reichlich vorhanden ist, so gelingt es infolge seiner Weichheit leicht das grüne Material zu isolieren, so daß es für Messung und Analyse tauglich ist. Dabei stellte sich Phosphoferrit nicht als ein neues Mineral heraus, sondern als ein stark eisenhaltiger Reddingit. Die Messung ergab:

Rhombisch bipyramidal; $a:b:c = 0{,}8629:1:0{,}9418$.

Fig. 4.



Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $n\{120\}$, $r\{101\}$, $R\{102\}$, $\mathfrak{R}\{201\}$, $s\{301\}$, $S\{103\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $i\{112\}$, $y\{211\}$, $x\{212\}$ $t\{221\}$, $v\{113\}$, $p\{332\}$, $j\{223\}$, $z\{322\}$. Die verbreitetste Ausbildungsweise ist die nach b tafeliger Kristalle. Selten sind so einfach begrenzte Typen wie in Fig. 1, meist sind sie wie in Fig. 2 flächenreich. Wesentlich seltener sind mehr bipyramidal entwickelte Kristalle wie Fig. 3. Da diese Ausbildung nur in Bruchstücken vorlag, ist nicht ganz sicher, ob an diesen bipyramidalen Kristallen auch n und a vorkommen. Die horizontalen Prismen q und r erscheinen hier nur als sehr schmale Abstumpfungen. Winkeltabelle siehe S. 410. Die Wichtigkeit der einzelnen Formen läßt sich am klarsten aus dem Dreiecksdiagramm Fig. 4 übersehen. An keinem Kristall fehlt die Form b mit vorherrschender und c mit etwas weniger vorherrschender Ausbildung; auch a ist sehr weit verbreitet, wenn auch oft

	Berechnet	Beobachtet	Brush u. Dana
(110) : (100)	40° 47½′	—	
n : *a* = (120) : (100)	59 55	60° 01′	
(210) : (100)	23 20½	—	
(320) : (100)	29 55	—	
r : *c* = (101) : (001)	47 30	47 32	
R : *c* = (102) : (001)	28 37	28 36	
$\mathfrak{R}$: *c* = (201) : (001)	65 23	—	
S : *c* = (103) : (001)	49 59	49 58	
s : *c* = (301) : (001)	73 01	73 10	
q : *c* = (011) : (001)	43 17	43 19	
o : *a* = (111) : (100)	51 32	51 28	51° 35′
: *b* = : (010)	—	*57 32	57 22
: *c* = : (001)	—	*55 15	55 21½
i : *a* = (112) : (100)	63 44	—	
: *b* = : (010)	67 32	—	
: *c* = : (001)	35 47	35 48	
t : *a* = (221) : (100)	44 20	44 18	
: *b* = : (010)	51 53	51 59	
: *c* = : (001)	70 52½	70 59	
y : *a* = (211) : (100)	32 11½	32 11	
: *b* = : (010)	68 35	68 46	
: *c* = : (001)	67 11	—	
x : *a* = (212) : (100)	45 22	45 31	45 21
: *b* = : (010)	72 21	72 18	72 15
: *c* = : (001)	49 56	—	49 55½
v : *a* = (113) : (100)	70 52	—	
: *b* = : (010)	73 34	73 26	
: *c* = : (001)	25 40	25 26	
: *a* = (223) : (100)	58 56	—	
: *b* = : (010)	63 04	63 05	
: *c* = : (001)	43 51½	43 53	45 11
p : *a* = (332) : (100)	46 36	—	
: *b* = : (010)	53 38	—	
: *c* = : (001)	65 11	65 06	
z : *a* = (322) : (100)	40 00	—	
: *b* = : (010)	63 51	—	
: *c* = : (001)	62 20	62 09	

nur schmal ausgebildet. In der Zone [010] ist es schwer eine besonders vorherrschende Form anzugeben, an den zahlreichen zur Untersuchung vorgelegenen Kristallbruchstücken ist bald die eine bald die andere Fläche gut ausgebildet entwickelt; in der Zone [001] wurde nur {120} mit großen und glänzenden Flächen regelmäßig beobachtet, in Zone [100] meist aber schmal {011}. Sehr flächenreich ist die Zone [1$\bar{1}$0]. *o* fehlt niemals, die übrigen entsprechen nach Häufigkeit und Ausbildung ungefähr der normalen Komplikationsreihe; Zone [$\bar{1}$20] ist mit *i* und *y* meist vertreten,

[$\bar{2}$30] mit z ist seltener. In dem Diagramm ist die Wichtigkeit der Flächen durch verschieden große Kreise, die der Zonen durch verschiedene Stärke der Linien angedeutet. Im wesentlichen dürfte es sich um einen durch die rhombische Symmetrie abgeänderten kubisch hexaedrischen Typ handeln. Charakteristisch dabei ist, daß die Hauptentwicklung der Formen in der linken Hälfte des Diagramms liegt, während rechts nur die {010}-Form von überragender Entwicklung ist.

An dem amerikanischen, viel mehr Mangan enthaltenden Reddingit hatten Brush und Dana das Achsenverhältnis $a : b : c = 0{,}8676 : 1 : 0{,}9485$ gefunden. Die damals beobachteten Formen waren: {111}, {212}, {223}, und die Vicinalen {338} und {774}.

Das Mineral spaltet nicht sehr vollkommen nach b.

Ebene der opt. Achsen 010; spitze Bis. = c-Achse; opt. positiv.

Spez. Gewicht: 2,96—3,10.

Die Analyse wurde wie beim Phosphophyllit durchgeführt. Charakteristisch ist für das Mineral, daß das frisch gepulverte Material sehr rasch, auch in trockener Luft, sich bräunlich färbt. Die Lösung erfolgt rasch in mäßig konzentrierten Mineralsäuren.

Angew. Menge	Gefundene Menge von	%	Mittel	Mol.-Verhltn.		Brush u. Dana
0,0878	0,7888 *Mo*-Ndrschl.	34,12 P_2O_5	34,39	0,242	1	34,52 35,16 34,90 P_2O_5
0,1111	1,0248 »	34,67				
0,1090	5,7 ccm Perm.	37,36 FeO	37,52	0,522	3,04	7,89 5,43 17,13 FeO
0,2321	12,3 » »	37,69 »				
0,3152	0,0470 Mn_3O_4	13,92 MnO	13,63	0,192		13,22 46,29 34,51 MnO
0,3740	0,0536 »	13,33 »				
0,3152	0,0038 CaO	1,20 CaO	1,20	0,021		0,71 0,78 0,63 CaO
0,4152	0,0553 H_2O	13,32 H_2O	13,32	0,740	3,06	12,27 13,08 13,18 H_2O
			S. 100,06			Na_2O 0,31

Daraus folgt die dem amerikanischen Reddingit analoge Formel: $P_2O_5 . 3\,MeO . 3\,H_2O$.

Doch enthält der Hagendorfer Reddingit viel mehr Eisen und weniger Mangan als der amerikanische; damit hängt wohl auch die Färbung der beiden Vorkommnisse zusammen: hellgrün-Hagendorf und rosarot-Branchville.

Der Analyse nach ist das vorliegende Mineral nicht identisch mit dem früher von Dr. Spengel analysiertem Phosphoferrit[1]); das Verhältnis von $P_2O_5 : MeO$ ergibt sich zu 1 : 3,4, der Wassergehalt von 4,67 % ist wesentlich geringer, abgesehen von den vielleicht von Einschlüssen stammenden geringen Gehalt an Alkalien, Kiesel- und Schwefel-

1) H. Laubmann u. H. Steinmetz, Zeitschr. f. Krist. 55, 569 (1920).

säure. Die damals gesammelten Stücke befinden sich jetzt in der Sammlung des naturwissenschaftlichen Vereins zu Regensburg; durch gütige Vermittlung von Herrn Studienprofessor Dr. Priehäuser wurde dem Verfasser eines jener Stücke zur Verfügung gestellt und ergab folgende Analysenwerte: P_2O_5 : 34,86%, MnO : 11,66%, FeO : 38,56 u. 39,56%, also Werte, die den oben erhaltenen so ähnlich sind, daß auf Identität mit dem Reddingit geschlossen werden kann und eine Aufklärung der abweichenden Resultate Spengels nicht erreicht wurde.

Man wird daher berechtigt sein, alle die Vorkommnisse der grünen Phosphate ohne glänzende Spaltbarkeit (Lehnerit) als Reddingit zu bezeichnen an Stelle des im Mineralienhandel schon allgemein gebrauchten Namens Phosphoferrit, der in der Literatur zu streichen ist.

Von einigem Interesse ist die paragenetische Stellung des *Fe*-Reddingits von Hagendorf zu den mit ihm zusammen vorkommenden Mineralien. Er gehört auf die gleiche Stufe mit den ebenfalls wasserhaltigen Phosphaten Lehnerit[1]) und primärem Vivianit, die jünger sind als der von ihnen umschlossene und kristallographisch ringsum ausgebildete Triploidit[2]). Sieht man von den Variationen der sich vertretenden Elemente *Fe*, *Mn*, *Mg* ab, so hat Lehnerit und Reddingit die gleiche hydratische Zusammensetzung. Dabei kann von einer Identität der beiden Mineralien keine Rede sein; Lehnerit unterscheidet sich schon äußerlich von Reddingit durch seine glänzende Spaltbarkeit. Eine Paragenesis zweier gleicher Hydrate setzt eine bestimmte Bildungstemperatur voraus, bei der die beiden Modifikationen miteinander im Gleichgewicht stehen. Dasselbe gilt auch für das Zusammenvorkommen verschiedener Hydrate von sonst gleicher Zusammensetzung, wie es z. B. zwischen Reddingit oder Lehnerit und Vivianit der Fall ist. Daß hier Vivianit als juveniles Mineral auftritt, nicht wie sonst auch an den Hagendorfer Stücken oft zu beobachten ist, als blaue Zersetzungskruste, ist sicher. Er bildet oft bis nahezu zentimetergroße schwach bläuliche, gut spaltende Kristalle, die die allseitig ausgebildeten Reddingitkristalle umschließen. Man hätte also in diesen Mineralien einen der günstigen Fälle vor sich, wo bestimmte Angaben über die Bildungstemperaturen gemacht werden könnten; aber leider ist über das Zustandsdiagramm der wasserhaltigen Ferrophosphate nichts genaues bekannt.

(Eingegangen den 10. September 1926.)

1) Vgl. die Korrektur der Formeln von Lehnerit, Baldaufit und Wentzelit in: Neues Jahrbuch f. Min. usw. 1926, **1**, 54: Lehnerit $(PO_4)_2Me_3 . 8\,H_2O$; Baldaufit $(PO_4)_4 Me_5H_2 . 5\,H_2O$; Wentzelit $PO_4MeH . 2\,H_2O$.

2) Fr. Müllbauer, Zeitschr. f. Krist. **61**, 318 (1925).

XXV. Röntgenographische Untersuchungen über Kupfer, Silber und Gold.

Von

H. Jung, z. Zt. in Zürich.

Seit den Untersuchungen Mitscherlichs versuchte man unablässig, eine genaue Definition für den Isomorphismus zu finden. Groth nennt isomorphe Verbindungen solche, deren Kristallstrukturen bei gleicher Symmetrie Raumeinheiten von nahezu gleich linearen Dimensionen und damit nahezu gleiche Volumina zugrunde liegen. J. W. Retgers kommt zu dem Ergebnis, daß zwei Substanzen nur dann wirklich isomorph sind, wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkristalle kontinuierliche Funktionen ihrer chemischen Zusammensetzung sind.

G. Linck[1]) hat sich darauf beschränkt, den Isomorphismus bei Stoffen zu erkennen, deren vikariierender Bestandteil einer vertikalen Reihe des periodischen Systems angehört. Er führte 1895 den Begriff »der katameren Eutropie« ein. Die Elemente, die einer isomorphen Reihe und gleichzeitig einer Vertikalreihe des periodischen Systems angehören, oder die Verbindungen dieser Elemente mit einem gleichbleibenden Molekülrest, bilden eine Reihe, bei der die Änderung der Kristalleigenschaften eine gesetzmäßige, und zwar in direkter Abhängigkeit vom Atomgewicht ist. Er nennt diese Reihen eutropische Reihen. Die Werte für diese Eigenschaften können mit dem Atomgewicht entweder steigen oder fallen.

Die bisher aufgestellten eutropischen Reihen berücksichtigen fast ausschließlich die salzartigen Verbindungen der Elemente. Bei den Elementen sind nur die Reihen *Zn*, *Cd*, *Hg* und *As*, *Sb* und *Bi* untersucht worden. Die anderen Elemente konnten nicht zum Vergleich herangezogen werden, da sich das Kristallsystem nicht bestimmen ließ. Durch die röntgenographischen Untersuchungen ist diese Möglichkeit jetzt teilweise geschaffen. Röntgenographisch untersucht sind die Reihen

Cu,	*Zn*,	*As*,	*Cr*,	*Ti*,	*Co*,	*Ni*
Ag,	*Cd*,	*Sb*,	*Mo*,	*Zr*,	*Rh*,	*Pd*
Au,	*Hg*,	*Bi*,	*W*,	*Hf*,	*Jr*,	*Pt*.

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 193—227 (1896).

In der vorliegenden Arbeit soll zunächst nur über einige Beziehungen in der Reihe Kupfer, Silber und Gold und über diesbezügliche experimentelle Untersuchungen berichtet werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen an anderen Reihen sollen später veröffentlicht werden.

I. Überblick über die physikalischen Eigenschaften der Elemente Kupfer, Silber und Gold.

Wir wissen, daß verschiedene Elemente in polymorpher Form auftreten, d. h. bei gleicher chemischer Zusammensetzung abweichende physikalische Eigenschaften zeigen. Zur Feststellung der Eutropieverhältnisse ist es natürlich erforderlich, daß immer die entsprechenden Modifikationen verglichen werden. Ein Blick in Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie zeigt uns, daß auch in der Reihe Kupfer, Silber und Gold verschiedene Modifikationen angenommen werden. Zunächst sollen diese Elemente nur in ihren gewöhnlichen, metallischen kubischen Modifikationen verglichen werden.

Tabelle 1.

	Cu	*Ag*	*Au*
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Ordnungszahl	29	47	79
Elastizitätsmodul	10 400	6000—8000	7000—9500
Torsionsmodul	3900—4800	2500—2900	2600—3900
Festigkeit gegen Zug	bis 20	16	10
Härte	3,0	2,7	2,5
Spez. Gewicht	8,93	10,50	19,13
Schmelzpunkt	1083	960	1063
Siedepunkt	2100—2300	1955	etwa 2500
Brechungsquotient	0,64	0,18	0,37
Elektr. Leitfähigkeit	58,0	60,07	43,2
Atomgewicht	63,57	107,88	197,20
Lin. Ausdehnungskoeffizient	0,041698	0,041968	0,041450
Spez. Wärme	0,0911	0,0558	0,03120
Wärmeleitfähigkeit	0,938	1,0960	0,744
Schmelzwärme	43,0	26,0	15,9
Schallgeschwindigkeit	3984	2641,7	2081,6
Molek.-Vol.	7,12	10,27	10,22
Gitterkonst.	3,61	4,06	4,07
Element.-Vol.	47,05	66,92	67,42

Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften dieser Reihe. Die angeführten Zahlenwerte sind Gmelin-Krauts Handbuch und den Physik.-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein (5. Aufl.) entnommen.

Der Wert für das spez. Gewicht steigt vom Kupfer zum Gold an. Ein Fallen der Werte vom Kupfer zum Gold zeigt sich für die Festigkeit gegen Zug, für die Härte, für die spez. Wärme, für die Schmelzwärme und für die Schallgeschwindigkeit. Die Werte für die Festigkeit beziehen sich auf kg/mm² und auf angelassenes Material.

Hiernach könnte man geneigt sein, diese Reihe als eutropisch zu bezeichnen. Ein Blick auf die Tabelle 1 zeigt uns aber, daß noch Eigenschaften vorhanden sind, die nicht dem Gesetz der Eutropie entsprechen.

Zunächst der Elastizitätsmodul. Er hat den größten Wert beim Kupfer und den kleinsten beim Silber, während der kleinste Wert beim Gold liegen müßte. Dieselben Verhältnisse finden wir beim Torsionsmodul, beim Schmelzpunkt, beim Siedepunkt und beim Brechungsexponenten. Beim Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit finden wir den größten Wert beim Silber und den kleinsten beim Gold. Auch bei den Werten für den linearen Ausdehnungskoeffizienten und für die Wärmeleitfähigkeit ist dies der Fall.

Bevor wir diese Tatsachen weiter diskutieren, sei auf folgendes hingewiesen. Durch Vergleich der Molekularvolumina hat sich ein Kriterium für die Eutropie ergeben.

Man hat folgende Regel aufgestellt: »Bei isomorphen Reihen beobachtet man mit einer Vergrößerung des Molekulargewichtes zugleich eine Vergrößerung des Molekularvolumens, wenn die Elemente, durch die die verschiedenen Glieder der Reihe sich unterscheiden, einer Gruppe im periodischen System angehören.« Diese Untersuchungen, besonders die von G. Linck und seinen Schülern, beziehen sich aber auf salzartige Verbindungen, nicht auf die Elemente selbst. Hat man z. B. die Reihe der Nitrate des *Ca*, *Sr*, *Ba*, die eine eutropische Reihe bilden, so liegt es nahe, die Eutropie auch bei den Elementen *Ca*, *Sr*, *Ba* selbst zu vermuten, da ja der Molekülrest bei allen gleich bleibt. Die Berechnung der Molekularvolumina zeigt, daß dies der Fall ist. (*Ca*: 25,9; *Sr*: 33,8; *Ba*: 36,2.) In der Reihe *Cu*, *Ag*, *Au* hat man bisher keine eutropische Reihe von salzartigen Verbindungen aufgestellt. Für diese Elemente selbst wird man ohne weiteres Steigen der Molekularvolumina mit dem Atomgewicht erwarten, falls wir es hier wirklich mit einer eutropischen Reihe zu tun haben. Die Tabelle 1 zeigt aber, daß dem nicht so ist: die Werte für Silber und Gold sind gleich. Zieht man nun die röntgenographisch ermittelten Gitterkonstanten heran, so findet man hier eine Übereinstimmung der Gitterkonstanten von Silber und Gold und damit auch eine Übereinstimmung der Elementarvolumina. Wir haben es also hier mit einer nichteutropischen Reihe zu tun.

Mittels des Debye-Scherrer-Verfahrens wurde nun eine Nachprüfung der Gitterkonstanten von Kupfer, Silber und Gold in ihren gewöhnlichen Modifikationen vorgenommen. Überdies wurden die in der Literatur erwähnten anderen Modifikationen dieser Elemente hergestellt und röntgenographisch untersucht.

II. Die experimentelle Bestimmung der Gitterkonstanten von Kupfer, Silber und Gold.

a) Literaturübersicht.

Diese Elemente bilden kubische Kristalle der höchsten Symmetrieklasse. Die Gitterstruktur des Kupfers wurde zuerst von W. L. Bragg[1]) angegeben. Er benutzte die von ihm eingeführte Glanzwinkelmethode. Aus der Lage und der Intensität der Interferenzstrahlen konnte er nachweisen, daß der Elementarkörper ein kubisch flächenzentrierter ist. Aus der Dichte des Kupfers berechnet sich die Zahl der Moleküle im Elementarkörper zu 4. Die Atome befinden sich also in den Ecken und in den Flächenmitten des Elementarwürfels, dessen Kantenlänge Bragg zu 3,60 Å.-E. bestimmte. Von N. Uspenski und S. Konobejewski[2]) wurde dieser Wert zu 3,66 bestimmt. F. Kirchner[3]) ermittelte die Gitterkonstante mittels der Seemann-Bohlinschen Methode zu 3,615, H. Lange[4]) nach demselben Verfahren zu 3,607 und A. Sacklowski[5]) ebenfalls nach dieser Methode zu 3,61.

Für Silber erhielt L. Vegard[6]) nach der Braggschen Methode die Gitterkonstante $a_w = 4{,}06$. Kahler[7]) hat nach der Pulvermethode die Struktur von Silber geprüft und erhielt ebenfalls den Wert 4,06. Er benutzte nicht gewöhnliches Silber, sondern kathodenzerstäubte Schichten. Dagegen erwiesen sich die durch Destillation niedergeschlagenen Schichten als interferenzlos. Während F. Rinne[8]) ebenfalls $a_w = 4{,}06$ angibt, errechnet Johnsen[9]) den Wert 4,08. Gerlach[10]) stellte mehrere Aufnahmen eines kleinen Silberzylinders her, um die bei Debye-Scherrer-Aufnahmen anzubringende Korrektion zu ermitteln; er fand $a_w = 4{,}076$.

---

1) Phil. Mag. **28**, 355 (1914).
2) Verhandl. Röntgenol. und Radiolog. Inst. Petrograd. Berlin. (1922).
3) Ann. d. Phys. **69**, 59 (1922).
4) Ann. d. Phys. **76**, 481 (1925).
5) Inaug. Diss. Greifswald (1924).
6) Phil. Mag. **31**, 83 (1916).
7) P. Rev. **18**, 210 (1921).
8) Central. Bl. f. Min. 161 (1919).
9) Jahrb. d. Radioaktiv. u. Elektr. **14**, 101 (1917).
10) Zeitschr. f. Phys. **9**, 184 (1922).

Durch die Untersuchngen von P. Scherrer[1]) zeigte sich aie gleiche Struktur beim kolloidalen Silber.

Das Gold wurde von Vegard[2]) zunächst nach der Braggschen Methode untersucht in Form dünner Täfelchen. Aus seinen Aufnahmeergebnissen berechnet sich $a_w = 4{,}07$ Å.-E. Kahler[3]) hat auf ähnliche Weise wie beim Silber das Gold strukturell untersucht und den Wert 4,08 gefunden. F. Kirchner[4]) findet nach der Seemann-Bohlinschen Methode $a_w = 4{,}067$, H. Lange[5]) in derselben Weise 4,07. Mc Keehan[6]) gibt $a_w = 4{,}075$ an. Kürzlich hat G. Lunde[7]) anläßlich seiner Untersuchungen über die Lanthanidenkontraktion eine Aufnahme von Gold nach Debye-Scherrer hergestellt und $a_w = 4{,}07$ berechnet. Es sei noch erwähnt, daß P. Scherrer[8]) auch für einige kolloidale Formen des Goldes den Wert 4,07 gefunden hat.

Es sollen noch einige Angaben über die Mischkristalle dieser Reihe folgen. Kupfer bildet mit Gold eine lückenlose Mischkristallreihe. Die Gitterkonstante ändert sich also entsprechend der chemischen Zusammensetzung von 3,61 bis 4,07 in kontinuierlicher Weise. (Vegardsches Additionsgesetz!) Kirchner und Lange haben diese Mischkristallreihe untersucht. Auch Silber und Gold bilden eine lückenlose Reihe, so daß sich also eine kontinuierliche Änderung der Gitterkonstanten von etwa 4,06 bis 4,08 erwarten ließ. Nach den Untersuchungen von Mc Keehan[9]) ist dies jedoch nicht der Fall, wie sich aus Tabelle 2 ersehen läßt.

Tabelle 2.

Zusammensetzung des Mischkristalls	Atomproz. *Ag*	d. Å.	Zusammensetzung des Mischkristalls	Atomproz. *Ag*	d. Å.
Ag	100	4,080	Ag_3Au_7	30	4,072
Ag_4Au	80	4,104	$AgAu_4$	20	4,082
Ag_3Au_2	60	4,112	$AgAu_9$	10	4,096
$AgAu$	50	4,082	Au	0	4,075
Ag_2Au_3	40	4,091			

Sollten etwa bei willkürlichen Mischverhältnissen sich geringfügige Deformationen einstellen? Oder liegen hier ungenaue Untersuchungsergebnisse vor? — Kupfer und Silber legieren sich in festem Zustande in ganz geringem Maße.

1) Nachr. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl. (1918).
2) l. c.
3) l. c. 4) l. c. 5) l. c.
6) Phys. Rev. **19**, 537 (1922).
7) Zeitschr. f. phys. Chem. **121**, 102 (1926).
8) l. c. 9) l. c.

b) Eigene experimentelle Untersuchungen.

α) Kupfer.

Um eine Vergleichsaufnahme für die anderen Kupferpräparate zu haben, wurde eine Aufnahme von Kupferdraht hergestellt, und zwar mit Kupferstrahlung. Die Röntgenstrahlen wurden in einer Siegbahn-Hadding-schen Metallionenröhre erzeugt bei einer effektiven Spannung von 30 bis 35 KV und 10—15 M.A.

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Aufnahme vom Kupferdraht zusammengestellt.

Tabelle 3.

Linien-Nr.	Linienabst. 2 d korrigiert	Intens. beob.	ϑ	$\sin^2 \vartheta/2$	Indizes
1	47,0	s.	39,02	0,112	111 β
2	52,4	st.	43,52	0,138	111 α
3	54,8	s.	45,50	0,150	200 β
4	60,8	st.	50,48	0,182	200 α
5	79,2	s.	65,76	0,295	220 β
6	88,9	st.	73,82	0,361	220 α
7	94,5	s.	78,46	0,400	113 β
8	107,8	st.	89,52	0,496	113 α
9	113,5	m. st.	94,24	0,537	222 α
10	136,0	s.	112,92	0,695	313 β
11	139,9	s.	116,16	0,721	400 α

Aus dem Fehlen der gemischten Indizes und der Atomzahl

$$n = \frac{8{,}93 \cdot a^3}{63{,}57 \cdot 1{,}65} = \frac{\text{Dichte} \times \text{Volumen d. El.-Zelle}}{\text{Molekulargew.} \times 1{,}65} = 4{,}039$$

folgt, daß ein allseitig flächenzentrierter Elementarwürfel vorliegt. Die Gitterkonstante a_w berechnete sich aus den α-Linien zu $a_w = 3{,}621$ Å.-E. und aus den β-Linien zu 3,619 Å.-E. Als Mittelwert ergibt sich: $a_w = 3{,}620$ Å.-E.

Es wurde nun das Augenmerk darauf gerichtet, ein Kupferpräparat zu gewinnen, dessen kristalline Teilchen sich frei aus einer Lösung abgeschieden haben. Da ja bearbeitete Metalle, zu denen auch der Kupferdraht gehört, gelegentlich eine Gitterdeformation erleiden, wäre immerhin eine merkliche Abweichung vom unbearbeiteten Metall denkbar. — Zu diesem Zwecke wurde eine mäßig konzentrierte Kupfersulfatlösung hergestellt und zu dieser Lösung eine konzentrierte Lösung von Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$) tropfenweise hinzugegeben. Nach dem ersten Tropfen zeigte sich schon eine Braunfärbung; bei weiterem Zusatz schied sich ein dunkelbraunes Pulver am Boden des Gefäßes ab. Nach der Filtration und dem Auswaschen mit kaltem Wasser wurde das Pulver noch

feucht in die Glaskapillare gebracht, diese an beiden Enden zugeschmolzen und der Röntgenstrahlung ausgesetzt. Die Auswertung dieses Röntgenogramms zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4.

Linien-Nr.	2 d korrigiert	Intens. beob.	ϑ	$\sin^2 \vartheta/2$	Indizes (Kupfer)	Zugehörige Substanz	$\sin^2 \vartheta/2$ + Intens. (n. Niggli)
1	38,7	s.	32,14	0,077		CuO	0,078 s.
2	43,3	s. st.	35,96	0,095		$Cu_2O + CuO$	0,098 + 0,095 s. s. st.
3	46,5	s.	38,62	0,109	111 β	Cu	
4	52,1	s. st.	43,26	0,136	111 α	Cu	
5	54,9	s.	45,58	0,150	200 β	Cu	
6	57,8	s.	48,00	0,165	—	—	
7	60,8	s.	50,48	0,182	200 α	Cu	
8	65,1	d. m.	54,06	0,207		CuO	0,208 diffus
9	73,9	st.	61,36	0,260		Cu_2O	0,261 s. st.
10	79,6	ds.	66,10	0,297	220 β	Cu	
11	89,0	st.	73,90	0,361	220 α	Cu	
12	100,0	s.	83,04	0,439		Cu_2O	0,440? Andeutung
13	108,2	m. st.	89,84	0,499	113 α	Cu	
14	113,8	s.	94,50	0,539	222 α	Cu	

Vergleicht man Tabelle 4 mit Tabelle 3, so erkennt man, daß ein Teil der $\sin^2 \vartheta/2$-Werte der Tabelle 4 sich mit den gewöhnlichen Kupferlinien identifizieren läßt. Dagegen lassen sich 6 Linien nicht in die kubische Form des Kupfers einordnen. Man kommt ohne weiteres auf den Gedanken, daß in diesem Präparat kein reines Kupfer, sondern eine Mischung zweier oder mehrerer Substanzen vorliegen kann. Da das Pulver in sehr fein zerteilter Form vorliegt, ist es der Oxydation sehr leicht ausgesetzt. Nun bestehen aber mehrere Oxydationsstufen des Kupfers. Welche oder wieviele sind in diesem Präparat enthalten?

Diese Frage wird durch die Arbeit von P. Niggli[1]) beantwortet. Niggli veröffentlicht in seiner Arbeit die Röntgenogramme von Cu_2O und CuO. So war nur nötig, die 6 Linien der Tabelle 4 mit diesen Aufnahmen zu vergleichen. In den Cu_2O-Film ließen sich die Linien 2, 9 und 12 einordnen, sowohl ihren $\sin^2 \vartheta/2$-Werten als auch ihrer Intensität entsprechend. Die Linien Nr. 1, 8 paßten in den CuO-Film. Die sehr starke Linie 2 gehört zu Cu_2O und CuO. Nicht eingeordnet werden konnte die schwache Linie Nr. 6. Diese Aufnahme zeigt also, daß n dem durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ erhaltenen Produkt gewöhnliches Kupfer mit Kupferoxyd und Kupferoxydul gemischt ist.

1) Zeitschr. f. Krist. **57**, 253 (1922).

Ob diese Oxydationsprodukte gleich bei der Fällung mit entstehen, oder ob sie sich allmählich unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes bilden, bleibt natürlich dahingestellt.

Bei der Durchsicht des Kapitels über Kupfer in Gmelin-Krauts Handbuch zeigte es sich, daß man verschiedene Arten dieses Metalls unterscheidet. Diese Arten stellen aber keine besonderen Modifikationen dar, sondern unterscheiden sich nur durch die verschiedene Herstellungs- und Bearbeitungsweise, durch welche eine Gleitung oder Translation des Raumgitters oder auch eine regelmäßige Lagerung der Einzelkriställchen, sogenannte Faserstruktur, erzwungen wird.

Als einzige allotrope Modifikation wird das sogenannte allotrope oder Acetatkupfer erwähnt. Schützenberger[1]) stellte diese Modifikation her, indem er eine Lösung von 1 Teil *Cu*-Acetat in 10 Teilen Wasser durch kurzes Sieden alkalisch machte und dann mit zwei Daniell- oder Bunsen-Elementen zwischen Kupferanode und Platinkathode elektrolysierte. Nach seinen Angaben ist das allotrope Kupfer weniger rot als gewöhnliches und spröde. Das spez. Gewicht schwankt zwischen 8,0 und 8,2.

Tabelle 5.

Linien-Nr.	2 d korrigiert	Intens. beob.	ϑ	$\sin^2 \vartheta/2$	Indizes *Cu*	Zugehörige Substanz	$\sin^2 \vartheta/2$ + Intens. (n. Niggli)
1	38,6	s.	32,06°	0,076		CuO	0,78 s.
2	43,1	st.	35,78	0,094		$CuO + Cu_2O$	0,098 + 0,095 s. s. st.
3	46,0	s.	38,20	0,107	111 β	Cu	
4	50,1	s.	41,60	0,126		Cu_2O?	0,131?
5	51,5	st.	42,76	0,133	111 α	Cu	
6	60,1	s.-m.	49,90	0,178	200 α	Cu	
7	65,2	diffus	54,14	0,207		CuO	0,208 diffus.
8	73,0	st.	60,62	0,255		$CuO + Cu_2O$	0,261 s. st.
9	77,8	s.	64,60	0,286	220 β	Cu	
10	88,1	st.	73,16	0,355	220 α	Cu	
11	91,6	s.	76,06	0,380		CuO	0,377 m
12	107,8	st.	89,26	0,494	113 α	Cu	
13	113,6	s.	94,34	0,538	222 α	Cu	
14	124,1	s.-m.	103,04	0,613		CuO	0,614
15	129,0	s.-m.	107,12	0,647		CuO	0,648
16	149,6	m.	124,22	0,781		Cu_2O	0,783

G. Wiedemann[2]) bestritt die Existenz dieser Modifikation. Nach seinen Untersuchungen soll es sich nur um durch Oxyd verunreinigtes

1) Compt. rend. **86**, (1678), 1240, 1397; Bul. soc. chim. 2, 31, 291 (1879).
2) Wied. Ann. **6**, 81 (1878).

Kupfer handeln. Mackintosh[1]) schloß sich dieser Ansicht an; er hatte an Verunreinigungen ferner immer *C* und *H*, zuweilen auch *NO* und *O* gefunden. Auch Benedicks[2]) stellte fest, daß wechselnde Mengen an Cu_2O enthalten sind, um so mehr, je kleiner die Stromdichte und je größer die Konzentration der Lösung ist.

Nach den Angaben Schützenbergers wurde dieses allotrope Kupfer hergestellt. Statt einer Platinplatte wurde eine Platinspirale verwendet. Das abgeschiedene Metall wurde vorsichtig pulverisiert und mit *Cu*-Strahlung belichtet. Die Ergebnisse dieser Aufnahme sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Damit sind die Ansichten G. Wiedemanns bestätigt. Die feine Verteilung und die Beimengung der Oxyde bedingen also das niedrige spez. Gewicht des Acetatkupfers. Auch hier liegt keine besondere Modifikation vor.

Nach den vorstehenden Untersuchungen scheint es, daß Kupfer unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen nur in einer Form auftreten kann. Nun wird das Kupfer auch in der Glasindustrie verwendet zur Herstellung von Kupferrubinglas. Man war sich lange Zeit nicht klar, welcher Natur der färbende Bestandteil des Kupferrubinglases ist; die einen hielten ihn für Kupferoxydul, die anderen für metallisches Kupfer. Auf chemischem Wege war eine Entscheidung nicht herbeizuführen, da zu geringe Mengen des färbenden Mediums im Glase vorhanden sind. Nun ist es gelungen, kolloides Kupfer von der Farbe des Kupferrubinglases herzustellen[3]), und zwar durch Reduktion von kolloidem Kupferoxyd mit Hydrazinhydrat. Daß hier tatsächlich elementares Kupfer vorliegt, zeigte sich an dem charakteristischen Absorptionsstreifen nahe der *D*-Linie.

In freundlicher Weise wurden mir von Herrn Dr. Berger vom Glaswerk Schott und Genossen in Jena zwei verschiedene Kupferrubingläser zur Verfügung gestellt. Die erste Probe war schön rot durchscheinend, während die zweite undurchsichtig und in der Aufsicht schokoladenbraun war. Die Gläser wurden in Form dünner Stäbchen untersucht. Die Aufnahme der ersten Probe zeigte keine Interferenzringe. Um den Einstichspunkt des Primärstrahles zeigte sich ein breites Interferenzmaximum. Daran schließt sich rechts und links ein hellerer Streifen, der auf beiden Seiten durch eine scharfe Kante abgegrenzt ist. Von dieser Kante ab ist der Film auf beiden Seiten intensiv geschwärzt. Diese Erscheinung, die typisch für amorphe Körper ist, rührt wahrscheinlich vom Glase her. Die färbende Substanz befindet sich entweder auch im amorphen Zustande, oder das Fehlen der Interferenzen ist nur

1) Chem. N. **44**, 279 (1881).

2) Metall. **4**, 5, 33 (1907).

3) Paal und Lenze: Chem. Ber. **39**, 1545—1549, 1550—1557 (1906).

durch die geringe Zahl der färbenden Teilchen bedingt. Die gleichen Erscheinungen zeigten sich bei dem trüben, braunen Glase, dessen Cu_2O-Gehalt 3 % betrug.

Es war zunächst beabsichtigt, auch kolloide Kupferlösungen zu untersuchen. Dies ist aber unterblieben, da die später zu erwähnenden Untersuchungen über Goldhydrosole negative Ergebnisse brachten.

β) Silber.

Vom Silber wurde eine Aufnahme mit *Cu*-Strahlung hergestellt. Aus einem Blech von Feinsilber wurde ein 1 mm starkes Stäbchen herausgeschnitten. Die Auswertung dieser Aufnahme ist in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Linien-Nr.	2 *d* korrigiert	Intens. beob.	ϑ	$\sin^2 \vartheta/2$	Indizes
1	46,1	st.	38,26°	0,107	111 α
2	53,7	m.	44,60	0,144	002 α
3	77,8	m.	64,60	0,286	202 α
4	93,4	m.	77,56	0,392	113 α
5	98,3	s.	81,62	0,427	222 α
6	133,5	m.	110,86	0,678	313 α
7	138,7	m.	115,18	0,713	204 α
8	149,8	s. d.	124,38	0,782	115 β

Es zeigt sich hier der gleiche Gittertyp wie beim Kupfer. Die Gitterkonstante a_w ergibt sich zu 4,074 Å.-E. aus den α-Linien.

Bekanntlich wird das Silber zu den Silberspiegeln verwendet. Es lag nahe, solch einen Spiegel röntgenographisch zu untersuchen. Der Spiegel mußte zu diesem Zwecke auf der Innenwand einer dünnen Glasröhre erzeugt werden, die keine störenden Interferenzen gibt. In einem Reagenzglase wurde eine ammoniakalische, mit etwas Ätznatron versetzte Silbernitratlösung mit Milchzuckerlösung gemischt, die Glaskapillare damit gefüllt und vorsichtig erwärmt. Der Spiegel erschien dann sofort. Die erste mit der üblichen Belichtungszeit hergestellte Aufnahme lieferte nur eine Linie. Bei entsprechend längerer Belichtung zeigten sich die in Tabelle 7 angegebenen Linien. Die α-Linien ergaben $a_w = 4{,}067$ Å.-E., die β-Linien 4,061 Å.-E.

Vom Silber wurden weiter keine Untersuchungen vorgenommen, da von allotropen Modifikationen noch nichts beobachtet worden ist, soweit es sich um normale Bedingungen handelt. Zu erwähnen ist noch das rhombische Silber von H. Ambronn[1]), das aber eine sehr labile Modi-

1) Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie und f. mikrosk. Technik **22**, 349—355 (1905).

Tabelle 7.

Linien-Nr.	2 d korrigiert	Intens. beob.	ϑ	$\sin^2 \vartheta/2$	Indizes
1	41,3	s.	34,30	0,087	111 β
2	46,6	st.	38,70	0,110	111 α
3	53,2	m. st.	44,18	0,141	200 α
4	78,2	m.	64,94	0,288	202 α
5	83,8	s.	69,58	0,325	113 β
6	93,9	m.	67,98	0,396	113 α
7	97,9	s.	81,30	0,424	222 α

fikation darstellt und in größeren, für die Röntgenanalyse geeigneten Mengen nicht darstellbar ist. Ich hatte Gelegenheit, im Institut von Herrn Prof. Ambronn diese rhombischen Kristalle zu beobachten. Es läßt sich nicht mit voller Sicherheit sagen, ob diese Kristalle wirklich aus elementarem Silber bestehen oder ob eine niedere Oxydationsstufe dieses Metalls vorliegt. Doch gibt Ambronn stichhaltige Gründe dafür an, daß hier eine labile Modifikation des Silbers vorhanden ist.

Auch ein rhombisches Gold hat sich herstellen lassen[1]), und es ist nicht ausgeschlossen, daß auch beim Kupfer eine entsprechende Modifikation besteht. Dann bestände die Möglichkeit, hier eine rhombische Reihe von Kupfer, Silber und Gold aufzustellen, deren Untersuchung wegen der Unbeständigkeit aber äußerst schwierig wäre. Ob diese Modifikationen gemischt mit den kubischen vorkommen können, entzieht sich noch unserer Kenntnis.

γ) Gold.

In der Tabelle 8 sind die Berechnungen eines Films zusammengestellt, der von Goldpulver aufgenommen wurde. Gold ist außerordentlich weich. Deshalb wurde das Pulver nicht durch Zerreiben von gewöhnlichem Gold hergestellt, denn eine Deformation des Raumgitters ist bei weichen Substanzen sehr leicht möglich. Für die vorliegende Aufnahme wurde etwas Feingold in Königswasser aufgelöst und diese Lösung nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser durch Eisenvitriol reduziert. Das ausgefallene Pulver wurde mit Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen lose in eine Glaskapillare gefüllt und der Röntgenstrahlung ausgesetzt.

Die Kantenlänge des kubischen, allseitig flächenzentrierten Elementarwürfels errechnet sich zu 4,073 aus den α-Linien, und zu 4,062 aus den β-Linien; im Mittel ist $a_\omega = 4{,}068$ Å.-E. Dieser Wert stimmt mit dem von Lange und Kirchner nach der genaueren Seemann-Bohlinschen Methode überein. Er ist auch gleich dem des Silbers.

1) Ambronn, l. c.

Tabelle 8.

Linien-Nr.	2 d korrigiert	Intens. beob.	ϑ	$\sin^2 \vartheta/2$	Indizes
1	41,7	s.	34,62	0,0886	111 β
2	46,1	st.	38,28	0,1074	111 α
3	53,5	m. st.	44,42	0,1430	200 α
4	78,1	st.	64,86	0,2876	202 α
5	82,8	s.	68,76	0,3189	113 β
6	93,5	st.	77,64	0,3932	113 α
7	98,3	s.	81,62	0,4273	222 α
8	133,7	st.	111,02	0,6795	313 α
9	138,7	st.	115,18	0,7126	204 α
10	151,1	s.	125,46	0,7901	115 β

Im Anschluß hieran wurde ein Goldrubinglas untersucht. Dieses Glas wurde mir ebenfalls in Stäbchenform von der Firma Schott und Genossen zur Verfügung gestellt. Goldrubinglas entsteht durch Schmelzen von Bleiglas unter Zusatz von wenig Goldchlorid. Die rote Farbe ist dnrch unzählige Submikronen von elementarem Golde bedingt. Ihre Zahl läßt sich annähernd auf ultramikroskopischen Wege bestimmen; es können viele Milliarden auf den Kubikzentimeter kommen. Es schien so die Möglichkeit zur Entstehung von Interferenzen im Röntgenlicht zu bestehen, aber der Versuch brachte ein negatives Resultat. Es zeigten sich nur die für amorphe Substanzen eigentümlichen Erscheinungen.

Ferner wurde ein Goldhydrosol, das mir vom Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Gutbier zur Verfügung gestellt worden war, untersucht. Aus der Lösung hatte sich das Gold schon teilweise in Form eines feinen hellbraunen Schlammes abgeschieden. Von diesem abgeschiedenen Golde wurde möglichst viel mit in die Kapillare hineingesaugt. Der Film erwies sich nach der Röntgenstrahlenexposition ziemlich stark geschwärzt. Außerdem zeigten sich zwei breite Ringe, ein starker mit dem Wert $2d' = 36{,}0$ mm, und ein mittelstarker mit $2d' = 54{,}0$ mm. Vergleicht man diese beiden Interferenzen mit denen des auf S. 424 erwähnten Goldpulvers, so läßt sich die Linie 36,0 mm mit keiner Goldlinie identifizieren. Dagegen ließe sich die Linie 54,0 mm mit der Linie 53,5 des Goldfilms vergleichen. Es ist möglich, daß tatsächlich die im Goldhydrosol enthaltenen Teilchen diesen Beugungseffekt hervorgerufen haben. Aus der Breite der Linie läßt sich dann schließen, daß die Teilchen außerordentlich klein sind. Allerdings kann diese Linie, wie es auch bei der Linie 36,0 mm der Fall ist, durch die Flüssigkeit hervorgerufen worden sein, was aber nicht sehr wahrscheinlich ist, da amorphe Substanzen nach den bisherigen Erfahrungen nur ein Interferenzmaximum in der Nähe des Einstichpunktes

des Primärstrahles erzeugen. — Auf die Erscheinung des Pleochroismus bei mit Goldsalzen gefärbten Fasern soll hier noch kurz eingegangen werden. H. Ambronn[1]) berichtete im Jahre 1896 über diese von ihm gemachte Beobachtung; er glaubte, daß der Pleochroismus auf die Einlagerung von Gold in einer allotropen Form zurückzuführen sei. — Zunächst wurde eine Röntgenaufnahme von einem Bündel Ramiefasern hergestellt. Diese Aufnahme zeigte das bekannte Punkt- oder Faserdiagramm. Daraufhin wurden goldgefärbte Ramiefasern untersucht. Aus diesem Diagramm ließen sich keine Schlüsse auf die Natur der färbenden Substanz ziehen. Überdies würde diese nach Ambronn anisotrope Modifikation nicht für die vorliegenden eutropischen Betrachtungen in Frage kommen. — Damit wäre die Nachprüfung der auf verschiedenem Wege hergestellten Goldarten erledigt. Die folgenden Untersuchungen sollen nun zeigen, wie sich das Gold in den Legierungen mit Kupfer und Silber verhält.

δ) Legierungen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, kann in einem Kristall eine Atomart durch eine isomorphe ihrem Mischungsverhältnis gemäß ersetzt werden. Tammanns[2]) Untersuchungen haben ergeben, daß die Atomverteilung nach statistischen Gesetzen oder systematisch möglich ist. Der erste Fall soll dann eintreten, wenn man beide Elemente elektrolytisch abscheidet oder die Schmelze rasch abkühlen läßt, oder dadurch, daß man beide Metalle unter Druck bei geringer Temperatur ineinander diffundieren läßt. Kühlt man die Schmelze beider Metalle sehr langsam ab, dann tritt die symmetrische Verteilung der Atome ein. Auch durch hinreichend langes Tempern kann dies erreicht werden. Diese symmetrische Anordnung stellt dann ganz den Charakter einer chemischen Verbindung dar. Infolge dieser höheren symmetrischen Anordnung gegenüber der statistischen Anordnung der Atome müßten im Gitter neue Maxima auftreten; dies ist bis jetzt aber nicht beobachtet worden. Die Röntgenaufnahmen von statistischen Atomanordnungen zeigen, daß die Gitterkonstante, wie auch andere Eigenschaften, meistens eine lineare Funktion der in dem Mischkristall enthaltenen Mengen beider Komponenten ist. Kirchner[3]) hat dieses sogenannte Vegardsche Additionsgesetz[4]) an einer *Cu-Au*-Reihe, und Mc Keehan[5]) an *Ag-Au* und *Ag-Pd*-Reihen geprüft. Dabei zeigte es sich, daß bei *Cu-Au*-Legierungen die Gitter-

1) l. c.
2) Zeitschr. anorg. Chem. **107**, 1 (1919).
3) Ann. d. Phys. **69**, 59 (1922).
4) Zeitschr. f. Phys. **5**, 17, (1922).
5) Phys. Rev. **19**, 537 (1922).

konstanten sich entsprechend dem Mengenverhältnis änderten, ebenso bei *Ag-Pd*-Legierungen. Bei *Ag-Au* traten aber Ausnahmen auf, wie Tabelle 2 erkennen läßt. Auf diese Ausnahmen kommen wir später noch zu sprechen. — Es ist festgestellt worden, daß die Vertretbarkeit einer Atomart durch eine isomorphe nicht immer unbegrenzt ist. Es gibt sogenannte lückenlose und lückenhafte Mischkristallreihen; vgl. H. G. Grimm[1]).

Wie steht es nun mit der Mischbarkeit von *Cu* mit *Ag* und *Au* und von *Ag* mit *Au*? Kupfer und Silber sind in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen mischbar; in festem Zustande nimmt das Kupfer nur bis 5,5% Silber auf. Dagegen mischt sich das Kupfer mit Gold vollständig sowohl im festen als auch im flüssigen Zustande. Das letztere gilt auch für die Legierungen von Gold mit Silber. Wie schon erwähnt, ist die Mischbarkeit von Kupfer und Gold von Kirchner und H. Lange röntgenographisch untersucht worden. Eine Nachprüfung erscheint überflüssig. Wie verhält es sich aber mit den Angaben von Mc Keehan über Silber und Gold? Wenn vollständige Mischbarkeit vorhanden ist, warum ist dann das Additionsgesetz nicht befolgt? — Mit Hilfe der Seemann-Bohlinschen Methode wurde nun eine Nachprüfung dieser Reihe vorgenommen. Es wurden Folien benutzt, die von der Firma Heraeus bezogen worden waren. Die Aufnahmen wurden mittels der bekannten Siegbahn-röhre (Kupfer- und Eisenanode) und der von Lange[2]) konstruierten Kassette hergestellt. Belichtet wurde bei der üblichen Spannung von 30—35 KV und der Stromstärke von 10—15 M.A. etwa 1,5 Stunden. Die Auswertung wurde in der von Kirchner angegebenen Weise vorgenommen. Lange hat in seiner Dissertation die Fehlerquellen diskutiert, die bei der Untersuchung von Mischkristallen nach der Seemann-Bohlinschen Methode auftreten, und nachgewiesen, daß diese Methode speziell bei Metalluntersuchungen der Debye-Scherrer-Methode weit überlegen ist.

Zunächst seien die Ergebnisse der Aufnahmen mit Kupferstrahlung mitgeteilt.

10% *Au*.

Abstand v. (111) in mm	0,0	9,0	38,5	44,5	49,8	58,0	63,8	106,5	113,0
Indizes	111	200	202	113 β	222 β	113	222	313	204

Für die Berechnung der Gitterkonstanten wurden hier, wie auch bei allen folgenden Aufnahmen nur die α-Linien benutzt, da die β-Linien

1) Zeitschr. f. Krist. **57**, 574 (1923).

2) Ann. d. Phys. **76**, 476 (1925).

etwas verwaschen und daher ungenau auszumessen waren. Aus der obenstehenden Tabelle ergibt sich: a_w = **4,068 A.-E.**

20% *Au.*

Abstand v. (111)	0,0	50,2	58,0	63,8	106,5	113,0
Indizes	111	222 β	113	222	313	204

a_w = **4,068 A.-E.**

60% *Au.*

Abstand v. (111)	0,0	2,2	9,0	28,5	38,5	45,3	50,2	57,8	63,8	87,5	106,5	113,0
Indizes	111	200 β	200	202 β	202	113 β	222 β	113	222	313 β	313	204

a_w = **4,066 A.-E.**

72% *Au.*

Abstand v. (111)	0,0	2,2	9,0	28,2	38,5	45,0	50,2	57,9	64,0	87,5	106,5	113,0
Indizes	111	200 β	200	202 β	202	113 β	222 β	113	222	313 β	313	204

a_w = **4,069 A.-E.**

90% *Au.*

Abstand v. (111)	0,0	2,2	6,0	28,5	38,8	45,0	50,2	58,0	64,1	85,0	87,8	107,0	103,5
Indizes	111	200 β	200	202 β	202	113 β	222 β	113	222	—	313 β	313	204

a_w = **4,062 A.-E.**

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werte zusammengestellt.

Gew.-Proz. *Au.*	0	10	20	60	72	90	100
Gitterkonstante a_w	4,070	4,068	4,068	4,066	4,069	4,062	4,068

Die Abweichungen liegen alle innerhalb der Fehlergrenze. Damit ist erwiesen, daß auch hier das Vegardsche Gesetz Gültigkeit hat, obgleich hier von einer Additivität nicht die Rede sein kann, da ja die Gitterkonstanten von Gold und Silber gleich sind. Mc Keehans abweichende Resultate sind wahrscheinlich durch die Aufnahmemethode erklärbar. — Es wurden noch zwei Aufnahmen mit Eisenstrahlung hergestellt, deren Ergebnisse in den folgenden Tabellen zusammengestellt sind.

10% *Au.*

Abstand v. (111)	0,0	3,0	11,6	51,8	62,0	69,8	80,5	90,2
Indizes	111	—	200	202	—	—	113	222

a_w = 4,070 Å.-E.

90% *Au.*

Abstand v. (111)	0,0	3,0	11,5	51,8	69,5	80,5	90,0
Indizes	111	—	200	202	—	113	222

a_w = 4,075 Å.-E.

Die Abweichungen gegenüber den Aufnahmen mit Kupferstrahlung erklären sich dadurch, daß die beiden letzten Aufnahmen etwas verwaschenere Linien zeigten, dadurch wurden die Abstandswerte etwas ungenau. Immerhin ist auch hier deutlich die Übereinstimmung der Gitterkonstanten erkennbar. Es mag hier noch erwähnt sein, daß bei den Aufnahmen mit Kupferstrahlung folgende Linien verglichen wurden: 111—204; 200—204; 202—204; 113—204; 222—204; 313—204; bei den Aufnahmen mit Eisenstrahlung: 111—222; 200—222; 202—222. Da man den Glanzwinkel mit Hilfe des Abstandes zweier Linien, deren Indizes durch Überschlagsrechnung vorher bestimmt wurden, berechnet, ist es im Interesse einer größeren Genauigkeit angebracht, möglichst nicht zu eng beieinander liegende Linien zu vergleichen.

III. Zusammenfassung.

1. Die Gitterkonstanten der Elemente Kupfer, Silber und Gold in ihren gewöhnlichen Modifikationen wurden nachgeprüft und ergaben für Kupfer 3,62 Å.-E., für Silber 4,070 Å.-E. und für Gold 4,068 Å.-E.

2. Außerdem wurden diese Elemente auf verschiedene Weise hergestellt und ihre Röntgendiagramme miteinander verglichen. Die Werte für die Gitterkonstanten zeigten sich immer übereinstimmend.

3. Es wurde die Mischkristallreihe Silber-Gold nach der Seemann-Bohlinschen Methode nachgeprüft.

Nach diesen Feststellungen ist mit Sicherheit anzunehmen, daß das Gold nur in der einen Modifikation existiert, die mit Kupfer und Silber nicht eutropisch ist.

Ähnliche Verhältnisse treten auch in anderen Reihen des periodischen Systems auf (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9.

Element	a_w	Element	a_w	Element	a_w
Co	3,55	*Ni*	3,54	*Cr*	2,90
Rh	3,80	*Pd*	3,87	*Mo*	3,13
Jr	3,82	*Pt*	3,90	*W*	3,18

Die Kobalt- und Nickelreihe zeigen deutlich, daß eine Kontraktion im Atombau von *Rh* und *Jr* und von *Pd* und *Pt* auftritt, die beim *Mo* und *W* etwas abgeschwächt ist. Auf diese Tatsache ist von V. M. Goldschmidt[1]) und T. Barth und G. Lunde[2]) schon aufmerksam gemacht worden. Eine Erklärung auf Grund des Atombaues ist dort gegeben worden. Bei der Arsenreihe tritt diese Kontraktion nicht auf. Andere durchgängig untersuchte Elementreihen fehlen leider. Da die Kontraktion bei den Elementen auftritt, die den seltenen Erden folgen, ist diese Erscheinung von Goldschmidt Lanthanidenkontraktion genannt worden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Mineralogischen Institut der Universität Jena angefertigt. Dem Institutsdirektor, Herrn Geheimrat Professor Dr. Dr. h. c. G. Linck, sage ich für das Interesse und die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank.

Jena, Mineralog. Institut der Landesuniversität,
im September 1926.

Eingegangen den 10. Sept. 1926.

1) Literatur in der Arbeit von Barth und Lunde.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **117**, 478 (1925).

XXVI. Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer.

III. Mitteilung: Die Methoden der chemischen Analyse.

Von

Johann Jakob in Zürich.

Anläßlich der ersten zwei Mitteilungen[1]) über die »schwedischen Manganophylle« und über die »Muskovite der Pegmatite« wurde nichts über die angewandten Methoden der chemischen Analyse dieser Glimmerminerale mitgeteilt; es geschah dieses mit Absicht und zwar vorwiegend aus folgendem Grunde.

Den Resultaten einer chemischen Mineralanalyse haftet immer verhältnismäßig viel Subjektives an; man tut gut sich nicht darüber hinweg zu täuschen. Zwei Chemiker werden mit der gleichen Methode in den seltensten Fällen Resultate vom gleichen Genauigkeitsgrad erlangen, auch dann, wenn die beiden Analytiker gleichwertig sind. Dem einen liegt die eine Methode näher, dem anderen eine andere; der eine wird mit dieser Methode denselben Genauigkeitsgrad erlangen, wie ein anderer mit einer anderen Methode. Es ist deshalb auch der Fall denkbar, daß bei gleicher Qualität der eine Analytiker mit einer theoretisch-analytisch nicht ganz einwandfreien Methode genauere Resultate erzielt, als ein anderer mit einer theoretisch einwandfreien Methode.

Zufolge der hohen Komplexität der Glimmer wurden zu deren Erforschung chemisch-analytische Resultate erforderlich, deren absoluter Genauigkeitsgrad denjenigen bisheriger Glimmeranalysen weit übertrifft. Es wurden unter diesem Gesichtspunkte in den letzten Jahren Methoden ausprobiert, die einen Genauigkeitsgrad gestatten, derart, daß die Zahlen der Gewichtsprozente bis und mit der ersten Dezimale richtig sind. Inwieweit nun aber diese angewandten Methoden theoretisch einwandfrei sind, darüber kann man verschiedener Meinung sein. Ich habe aber die

---

1) Diese Zeitschrift, **61**, 155 (1925); **62**, 443 (1925).

Erfahrung gemacht, daß es mir nur mit Hilfe dieser Methoden möglich war, Resultate von genügend hohem Genauigkeitsgrad zu bekommen.

Das Vorenthalten meiner Analysenmethoden hatte nun den Zweck zu veranlassen, daß meine analytischen Resultate rein objektiv bewertet und in ihrer theoretischen Auswirkung nachkontrolliert werden möchten. Ob letzteres bereits stattgefunden hat, weiß ich nicht, wenigstens ist mir noch nichts darüber bekannt geworden.

Wenngleich eine gegebene Methode nicht in jedes Analytikers Hand dieselben Resultate zeitigt, so gibt es doch immer Prinzipielles, das nicht vernachlässigt werden darf, wenn irgendwie einigermaßen annehmbare Resultate erzielt werden sollen. Durch kritisches Studium zahlreicher, in jüngster Zeit veröffentlichter Glimmeranalysen bin ich zu der Überzeugung gekommen, daß in den weitaus meisten Fällen schlechte Analysenresultate durch unzureichende Methoden bedingt werden. Aus dieser Erkenntnis heraus habe ich mich nun entschlossen, die bei der Glimmeranalyse angewandten Methoden zu veröffentlichen. Ein zusammenfassendes, kritisches Studium sämtlicher bisheriger Glimmeranalysen wird später publiziert werden.

Zum besseren Verständnis der Methoden sollen in den folgenden Betrachtungen auch die Folgen der Nichteinhaltung der jeweiligen Methode besprochen werden.

A. Vorbereitung der zu analysierenden Substanz.

Zur chemischen Analyse wurde nur absolut reines Material verwendet, d. h. Material, das unter dem Mikroskop keine Einschlüsse von Fremdkörpern erkennen läßt. TiO_2 spielt bei den Glimmern die Rolle eines Säureanhydrides und wird bei der Formelberechnung deshalb zu SiO_2 geschlagen. Es ist aus diesem Grunde ohne weiteres ersichtlich, daß auch der Titanbestimmung besondere Sorgfalt geschenkt werden muß. Das erste Erfordernis ist deshalb auch, daß nur Material zur Untersuchung gelangen darf, das frei ist von Rutileinschlüssen. Die gleichen Überlegungen gelten natürlich auch für mit dem Glimmer verwachsenen Quarz.

Da die Glimmer durchweg parallel zur Basis außerordentlich gut spalten, in irgendwelchen anderen Richtungen jedoch kaum oder gar keine Spaltbarkeit zeigen, ist es ein nutzloses Beginnen, dieselben pulverisieren zu wollen. Ein Bearbeiten in der Achatreibschale hat nur zur Folge, daß die Glimmerblättchen immer dünner, aber nicht kleiner werden. Für die Aufschließbarkeit mit Soda ist eine besonders geringe Dicke der Blättchen jedoch nicht von wesentlicher Bedeutung. Es empfiehlt sich deshalb, Glimmerplatten einfach mit einem Messer zu spalten und die jeweils dünnsten Blättchen von Hand zu zerreißen und das auf diese

Weise zerkleinerte Material in ein Wägegläschen einzufüllen. Nur mehr oder weniger säulig ausgebildete Glimmer, wie solche vorwiegend etwa aus Lamprophyren isoliert werden, sind vorerst in der Achatreibschale etwas zu zerkleinern. Für gewisse Bestimmungen, bzw. Aufschlüsse, ist dennoch eine möglichst feine Zerreibung der Glimmerblättchen in der Achatreibschale notwendig; darauf wird aber erst beim Besprechen der betreffenden Bestimmung eingegangen werden.

B. Chemische Analyse manganarmer Glimmer.

Es handelt sich hier um die große Mehrzahl der Glimmer. Es sind solche, in denen Mangan entweder gar nicht, oder aber bloß in Spuren bis zu höchstens einigen Zehntelprozenten vorhanden ist. Glimmer, in denen der Mangangehalt ein Prozent und mehr erreicht, sind unter die manganreichen Glimmer zu zählen.

1. Bestimmung der Kieselsäure: SiO_2.

In den gut gereinigten, geglühten und gewogenen Platintiegel von etwa 20 bis 25 ccm Inhalt wird etwa 1 g Substanz eingewogen. Hierauf wird der Tiegel bis etwas über die Hälfte mit trockenem Natriumkarbonat[1]) gefüllt. Mittels eines Platinspatels wird der Tiegelinhalt durch Umrühren etwas gemischt. Nachdem der Tiegel nun noch mit Soda ganz aufgefüllt worden ist, wird derselbe bedeckt über mittelstarkem Bunsenbrenner etwa 15 Minuten erhitzt und hernach noch etwa 5 Minuten über starkem Teklubrenner[2]). Der Tiegelinhalt ist nun bedeutend, bis auf das halbe Volumen, zusammengesintert; wir füllen nochmals mit Soda auf, bedecken wieder und erhitzen vorsichtig etwa 5 Minuten über mittlerem, dann noch etwa 10 Minuten über starkem Teklubrenner[3]). Die Reaktion dürfte nun vollständig zu Ende verlaufen sein, was an dem Verschwinden der CO_2-Entwicklung erkannt werden kann. Um dieses letztere festzustellen, hebt man mittels einer Tiegelzange mit Platinbelag, während der Tiegel noch erhitzt wird, den Platindeckel etwas in die Höhe, so daß man sich leicht über etwa noch stattfindendes Aufsteigen von Blasen in der Schmelze überzeugen kann. Durch eventuell aufsteigende Blasen verursachtes Spritzen und dadurch bedingter Substanzverlust kann durch Darüberhalten des Deckels verhindert werden.

---

1) Ein Gemenge von Na_2CO_3 und K_2CO_3 zu verwenden ist total überflüssig; der Aufschluß mit reiner Soda geht ja schon über dem Bunsenbrenner vor sich.

2) Zu starkes Erhitzen am Anfang der Reaktion könnte infolge der sehr rasch einsetzenden starken CO_2-Entwicklung leicht ein Übersieden zur Folge haben.

3) Ein großer Überschuß an Soda ist als Flußmittel nötig, um eine dünnflüssige Schmelze zu erlangen. Andernfalls kann es passieren, daß die Substanz nicht völlig aufschließt. Muskovite schließen übrigens viel rascher auf als Biotite und Phlogopite.

Ist die Reaktion beendet, so läßt man den Tiegel erkalten[1]), legt den Platindeckel zuerst in eine geräumige Platinschale von mindestens 10 cm Durchmesser, gießt etwas Wasser dazu und fügt hernach noch einige Kubikzentimeter konzentrierte Salzsäure zu. So bald die am Deckel haftende Substanz gelöst ist, hebt man den Deckel mittels eines Glasstabes heraus, spült ihn mit Wasser ab und legt ihn beiseite[2]). Nun erst legt man den Tiegel mit der Schmelze vorsichtig in die Platinschale[3]) und bedeckt sofort mit einem durchbohrten, genügend großen Uhrglase, die konkave Seite nach oben gekehrt. Nachdem die CO_2-Entwicklung nachgelassen hat, fügt man, ohne das Uhrglas zu verschieben, etappenweise durch das Bohrloch konzentrierte Salzsäure nach. Nach höchstens einer Stunde ist die Reaktion beendet, d. h. die Schmelze gelöst. Das Uhrglas wird vorsichtig gehoben, beidseitig abgespült und beiseite gelegt. Der Tiegel wird nun auch mittels eines Glasstabes etwas über die Flüssigkeit emporgehoben, gut abgespült, ausgespült und beiseite gestellt[4]). Die Platinschale wird daraufhin auf das Wasserbad gebracht und der Inhalt bis zur absoluten Trockene eingedampft, was etwa 8 bis 10 Stunden erfordert[5]). Der Trockenrückstand wird mit 100 bis 150 ccm heißem Wasser, dem etwa 2 bis 3 ccm konzentrierter Salzsäure zugegeben wurden, aufgenommen und filtriert[6]). Der Kieselsäurerückstand ist hierbei möglichst in der Schale zu behalten, durch zweimalige Dekantation mit kaltem

---

1) Besitzt das zu analysierende Material sehr wenig bis Spuren Mangan, so erscheint die erstarrte Schmelze bläulich bis grünlich; sehr hoher Mangangehalt bedingt jedoch tiefblaue bis blauschwarze Farbe. Die durch das gebildete Manganat bedingte blaue Farbe erscheint in großer Verdünnung und hauptsächlich in Gegenwart von viel Eisen (Ferri-Eisen) grünlich. Die Farbe der Sodaschmelze ist uns also ein qualitatives Kennzeichen, ein Maßstab für den Mangangehalt. Je nachdem, ob die Substanz bloß Spuren oder aber mehrere Prozente Mangan enthält, müssen die Trennungs- und Bestimmungsmethoden gewählt werden.

2) Auf diese Weise verhindert man, daß am Deckel hernach noch wesentliche Mengen niedergeschlagener SiO_2-Gallerte haften bleiben.

3) Es darf bloß eine Platinschale hierzu Verwendung finden. Porzellan adsorbiert meist merkliche Mengen SiO_2, die mittels Filterstückchen nicht herausgeholt werden können. Ist eine Porzellanschale jedoch bereits etwas angegriffen, so kann der Fehler (Manko) in der SiO_2-Bestimmung bis 0.80% betragen.

4) Der Platintiegel darf nun zu nichts anderem gebraucht werden, sondern ist einzig für die SiO_2-Bestimmung zu reservieren. Da der Tiegel immer noch wesentliche Mengen SiO_2 enthält und häufig auch etwas mit Platin legiertes Eisen, würde bei einer anderweitigen Verwendung ein zu großes Manko entstehen.

5) Am geeignetsten wählt man für dieses Eindampfen die Nacht. Es ist jedoch nicht ratsam, nach kurzem Eindampfen in einem Trockenschranke vollends zu trocknen, da doch infolge Spratzen der $NaCl$-Kristalle leicht Substanz verloren gehen kann.

6) Am besten eignen sich die Filter: Schleicher & Schüll, Nr. 589, Weißband, $12\frac{1}{2}$ cm.

Wasser wird er von der Hauptmenge der enthaltenen Alkalien befreit. Das Filter ist ebenfalls zweimal mit Wasser zu spülen. Die im Filter enthaltene Kieselsäure wird nun, soweit dies möglich ist, mittels eines starken Wasserstrahles aus der Spritzflasche zu der Hauptmenge der Kieselsäure in die Platinschale gespült. Es geschieht letzteres am einfachsten in der Weise, daß der Trichter mit dem Filter horizontal über die Schale gehalten wird, in welcher Lage die Kieselsäureknollen leicht herausgespült werden können. Der Inhalt der Schale wird nun zur Trockene eingedampft und hernach mit dem Pistill einer Achatreibschale sorgfältig zerstoßen[1]). Das Pistill wird mit Wasser sorgfältig abgespült und der Schaleninhalt mittels Wasser auf das vorhin verwendete Filter gebracht. Die in der Schale verbleibenden Spuren von Kieselsäure werden mittels eines feuchten Filterstückchens aus der Schale herausgeholt und in das Filter geworfen. Der Filterinhalt wird nun mit kaltem Wasser gut gewaschen; das geschieht am besten in der Weise, daß man mit einem starken Strahl aus der Spritzflasche den Filterinhalt aufwirbelt, bis das Filter bis zum Rand mit Flüssigkeit angefüllt ist. Man läßt das Filter leer fließen und füllt hernach in derselben Weise wieder auf, läßt wieder leer fließen und wiederholt diese Prozedur noch viermal. Hierbei ist nicht zu vergessen, daß auch der Filterrand gründlich gespült werden muß. Auf diese Weise wird die Kieselsäure genügend von Alkalien reingewaschen. Das Filter wird nun naß in den Platintiegel gebracht. Nachdem der Trichter noch abgespült worden ist, wird das Filtrat wieder in die Platinschale gebracht und nochmals zur absoluten Trockene eingedampft. Der Trockenrückstand wird, genau wie in der vorigen Weise, mit heißem salzsäurehaltigem Wasser gelöst und filtriert. Die Platinschale wird mit Wasser ausgespült und mittels eines Stückchen Filter von noch anhaftenden Spuren SiO_2 und dergleichen gereinigt. Das Filter wird, nachdem es etwa sechsmal mit Wasser gewaschen worden ist, zum ersten Filter in den Platintiegel gebracht; der Tiegel wird mit dem Deckel zu zwei Drittel gedeckt, über sehr kleiner Bunsenflamme getrocknet und verascht[2]). Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, kann die

---

[1]) Dies hat einzig den Zweck, die Kieselsäure weitgehend von den Alkalien zu befreien. Eine möglichst weitgehende Zerkleinerung der Kieselsäureknollen gestattet ein gründlicheres Auswaschen der Kieselsäure.

[2]) Da SiO_2 in trockenem Zustande außerordentlich leicht zerstäubt, ist dafür zu sorgen, daß das Verkohlen bzw. die Gasentwicklung äußerst langsam vor sich geht, was mit einer sehr kleinen Flamme und mit teilweise bedecktem Tiegel erreicht werden kann. Das teilweise Decken des Tiegels verhindert zu starke Wirbelströmungen im Innern des Tiegels.

Flamme etwas größer gemacht werden, so daß der Boden des Tiegels schwach rotglühend wird. Erst wenn die Kieselsäure rein weiß geworden ist, kann sie bei vollständig gedecktem Tiegel noch etwa 15 Minuten auf dem Gebläse geglüht werden. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen (1. Wägung).

Die gewogene Kieselsäure ist aber immer noch unrein, weshalb ihr Gewicht nicht ohne weiteres als die Menge des vorhandenen SiO_2 aufzufassen ist. Die Beimengungen sind vornehmlich Titandioxyd[1]), Eisensesquioxyd[2]), etwas Tonerde und Spuren von Manganoxyd, falls die Alkalien als ausgewaschen betrachtet werden dürfen. Die Trennung der Kieselsäure von den erwähnten Beimengungen ist absolut unerläßlich und geschieht in der folgenden Weise.

Die im Platintiegel befindliche Kieselsäure wird mit etwa 2 ccm Wasser angefeuchtet, mit 4 bis 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und hernach bis etwa zu zwei Drittel der Tiegelhöhe mit konzentrierter Fluorwasserstoffsäure (etwa 40% HF) beschickt. Dieser Tiegelinhalt wird nun in einer gut ziehenden Kapelle auf dem Wasserbad abgeraucht. Die im Tiegel zurückbleibende Schwefelsäure wird hernach über kleiner Flamme vollends abgeraucht; man stellt den Platintiegel zu diesem Zwecke am besten auf ein Asbestdrahtnetz über kleiner Bunsenflamme. Der nach diesem Abrauchen im Tiegel verbleibende Rückstand wird vorsichtig über bloßem Teklubrenner erhitzt und geglüht, um die gebildeten Sulfate zu zerstören[3]); ist der Rückstand reichlich, so ist

---

1) Das Titan befindet sich nahezu quantitativ als Dioxyd bei der Kieselsäure, denn die basischen Salze dieses Elementes sind in verdünnten Mineralsäuren sehr wenig löslich.

2) Ein wesentlicher Teil des Eisens findet sich häufig an der Tiegelwandung. Während des Sodaaufschlusses, besonders eisenreicher Biotite, oxydiert sich ein Teil des vorhandenen FeO zu Fe_2O_3 unter Bildung von metallischem Eisen, welches sich mit dem Platin der Tiegelwandung legiert. Die stattfindende Reaktion kann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$3\,FeO \rightarrow Fe_2O_3 + Fe \text{ (an Platin legiert)}.$$

Dieses an Platin legierte Eisen ist jedoch erst erkennbar, nachdem die Kieselsäure geglüht und dadurch gleichzeitig das Fe in Fe_2O_3 übergeführt worden ist; es bildet dann an den Wandungen einen blauroten Überzug.

3) Die Sulfate der Alkalien werden nicht zerstört, sie werden bekanntlich nicht in die Oxyde übergeführt. Das hat zur Folge, daß in der Kieselsäure noch vorhandene Alkalien bei der ersten Wägung als Chloride, bei der zweiten Wägung als Sulfate gewogen werden. Da die Sulfate schwerer sind als die Chloride, ergibt sich in der SiO_2-Bestimmung ein Manko; dieses Manko kann verhindert werden dadurch, daß die Kieselsäure vollständig von den Alkalien reingewaschen wird.

besondere Vorsicht geboten, da durch zu starkes Entweichen der SO_3-Dämpfe leicht Substanz herausgeworfen werden kann. Hat die Entwicklung von SO_3-Dämpfen aufgehört, so wird der Tiegel bedeckt noch etwa 5 Minuten auf dem Gebläse geglüht. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen (2. Wägung).

Die Differenz zwischen 1. und 2. Wägung ergibt die richtige Gesamtmenge von SiO_2.

2. Reinigung des Platintiegels.

Die nach der SiO_2-Bestimmung im Platintiegel verbleibenden Oxyde sind zu lösen und mit dem Filtrat, das alle übrigen Elemente enthält, zu vereinigen. Dieses Lösen hat aber in der folgenden Weise zu geschehen.

Man beschickt den die Oxyde enthaltenden Platintiegel mit einem kleinen Hornlöffel voll kalziniertem Borax, fügt hernach zwei- bis dreimal so viel Soda[1]) hinzu, bedeckt ihn vollständig mit einem gutschließenden Platindeckel und erhitzt über starkem Teklubrenner. Sobald der Tiegelinhalt zusammengeschmolzen ist, fängt die Schmelze an zu sieden und bespült auf diese Weise Wandung und Deckel des Tiegels[2]), ohne daß dabei je ein Übersieden befürchtet werden muß. Nach höchstens 5 Minuten Sieden läßt man erkalten[3]) und bringt Tiegel samt Deckel in ein Becherglas mit etwa 100 ccm Wasser, gießt die erforderliche Menge konzentrierter Salzsäure hinzu und erwärmt gelinde. In höchstens 10 Minuten ist die Schmelze gelöst, der Tiegel vollständig gereinigt und alles TiO_2 tatsächlich in Lösung gegangen; die Lösung kann nun mit dem oben erwähnten Filtrat vereinigt und weiter verarbeitet werden.

---

1) Dieses Mengenverhältnis ergibt in geschmolzenem Zustande eine äußerst dünnflüssige Schmelze, die dann durch das einsetzende Sieden fortwährend durchrührt wird und deshalb auch ein vollständiges Auflösen der Oxyde ermöglicht. Das Verwenden einer bloßen Alkalikarbonatschmelze gestattet nicht Titandioxyd quantitativ zu lösen; der größte Teil des Titandioxydes wird hierbei bloß kolloidal aufgeschlämmt, was leicht an der trüben Farbe der hernach erhaltenen salzsauren Lösung erkannt werden kann. Diese letztere Tatsache wird allgemein viel zu wenig beachtet.

2) Dieses Sieden ermöglicht also auch das Reinigen der Tiegelwandung, ohne daß mittels einer Zange der Tiegel in glühendem Zustande geschwenkt werden muß.

3) Die Borax-Sodaschmelze muß unter allen Umständen zuerst erkaltet sein, bevor man sie mit Wasser in Berührung bringt. Die noch rotglühende Schmelze zeigt bei Berührung mit Wasser derart heftige »Leidenfrost'sche Phänomene«, daß dieses Experiment als äußerst gefährlich bezeichnet werden muß.

3. Bestimmung der Summe der Oxyde: Al_2O_3, Fe_2O_3 und TiO_2.

Die vereinigte Lösung (Filtrat der SiO_2-Abscheidung plus Lösung der Tiegelrückstände) wird mit 3 bis 4 g Ammoniumchlorid versetzt und auf dem Asbestdrahtnetz bis zum Blasenwerfen erhitzt. Nun läßt man unter stetigem Umrühren aus einer Bürette konzentriertes Ammoniak zufließen, bis der sich bildende Niederschlag der Hydroxyde des Aluminiums, Eisens und Titans trotz Umrühren nicht mehr in Lösung geht. Man fügt hierauf noch einen Überschuß von 2 bis 3 ccm Ammoniak hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase und erhitzt zum Sieden. Vom Momente an, da die Lösung zu wallen beginnt, läßt man eine Minute in wallender Siedehitze und filtriert dann rasch durch ein, am besten zwei parallele Filter[1]). Becherglas und Niederschlag dürfen nicht ausgewaschen werden[2]); diese Fällung ist jedoch noch zweimal zu wiederholen, wodurch der Niederschlag viel besser gereinigt wird. Dieses hat nun in der folgenden Weise zu geschehen. Das leer gewordene Becherglas mit den Spuren des Hydroxydniederschlages stellen wir unter die beiden Trichter, durchstechen die beiden Filter mittels eines geeigneten, dünnen Glasstabes und spülen den Niederschlag mittels Wasser (Spritzflasche) herunter. Erst wenn auf dem Filter keine braunen Flecken mehr erkennbar sind, d. h. die Hydroxyde so gut als nur möglich mit Wasser heruntergewaschen sind, spült man die letzten Spuren mit siedender verdünnter Salzsäure weg und wäscht die Filter hernach noch mit Wasser aus. Hierauf versetzt man den Inhalt des Becherglases mit etwa 3 ccm konzentrierter Salzsäure, fügt wieder 3 bis 4 g Ammoniumchlorid hinzu, rührt um, erhitzt zum Sieden, läßt etwa 2 Minuten sieden und fällt dann wieder mit konzentriertem Ammoniak, das man aus einer Bürette unter stetem Umrühren zufließen läßt. Sobald der sich bildende Niederschlag bleibt, fügt man einen Überschuß von 2 bis 3 ccm Ammoniak hinzu, bedeckt mit dem Uhrglas, erhitzt zum Sieden, läßt eine Minute wallend sieden und filtriert wieder.

Diese Fällung wird nun noch ein drittes Mal wiederholt, so daß der gesamte Niederschlag der Hydroxyde des Aluminiums, Eisens und Titans total dreimal gefällt worden ist. Die Filtrate der drei Fällungen werden vereinigt und für die Bestimmung des Calciums reserviert.

---

1) Filter: Schleicher & Schüll, Nr. 589, Weißband, 12½ cm.

2) Einen kolloidalen Niederschlag genügend auswaschen zu wollen, ist nach meiner Erfahrung ein aussichtsloses Beginnen. Hingegen erhält man durch dreimaliges Fällen die Tonerde genügend frei von Alkalien, allerdings müssen dann alle drei Fällungen aus ziemlich verdünnten Lösungen erfolgen (400 bis 500 ccm).

Der gesamte Niederschlag der dritten Fällung wird nun naß in einen gewogenen, geräumigen Platintiegel gebracht und über sehr kleiner Flamme getrocknet[1]) und verascht[2]). Sobald keine kohligen Bestandteile mehr im Tiegel erkannt werden, steigert man die Temperatur bis zur schwachen Rotglut des Tiegels indem man letzteren bis zu zwei Dritteilen deckt. Nach mindestens einer Stunde schwachem Glühen bringt man den Tiegel vollständig bedeckt auf ein gutes Gebläse und glüht mindestens eine Stunde; nach einstündigem Glühen auf gutem Gebläse dürfte das Gewicht in den meisten Fällen konstant sein.

Das Gewicht des Tiegelinhaltes entspricht der Menge der vorhandenen Oxyde Al_2O_3, Fe_2O_3 und TiO_2.

4. Trennung der Oxyde Al_2O_3, Fe_2O_3 und TiO_2 voneinander.

Man füllt den Platintiegel, in welchem sich die Summe obiger Oxyde befindet, bis etwas über die halbe Höhe mit Soda, mischt etwas mit einem Platinspatel, bedeckt mit gutschließendem Deckel und schmilzt über starkem Teklubrenner. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat, läßt man erkalten und fügt nun nacheinander Borax und Soda hinzu bis der Tiegel aufgefüllt ist. Das Verhältnis Borax und Soda ist so zu wählen, daß die enthaltene Menge Borax zu der Gesamtmenge Soda sich etwa verhält, wie 1 : 2 bis 1 : 3, damit wiederum eine sehr dünnflüssige, siedende Flüssigkeit erhalten werden kann[3]). Diese Mischung ist nun erst mit mäßigem, dann etwa eine Stunde lang mit starkem Teklubrenner zu schmelzen. Nach dem völligen Erkalten der Schmelze[4])

---

1) Ein Trocknen des Niederschlages im Trockenschrank, bevor derselbe in den gewogenen Tiegel gebracht wird, ist nicht zu empfehlen, da auf diese Weise stets kleine Mengen Al_2O_3 und Fe_2O_3 verloren gehen. Es zeigt sich das deutlich daran, daß die unten am Trichter während des Trocknens sich bildende Kruste von Ammoniumsalzen immer etwas gelb gefärbt ist (falls die Oxyde reich an Eisen sind). Vielleicht sind die ziemlich reichlich vorhandenen Ammoniumsalze daran schuld.

2) Das Veraschen inklusive Trocknen erfordert etwa 4 Stunden. Bei Anwendung einer zu großen Flamme bilden sich leicht Platinkarbide, die dann beim Glühen am Gebläse den Kohlenstoff in Form von rußartigem Beschlag wieder abscheiden. Da diese Karbidbildung den Platintiegel sehr stark angreift und zudem Ungenauigkeiten in der Gewichtsbestimmung zur Folge hat, ist diese zu vermeiden.

3) Durch das erstmalige Schmelzen mit bloßer Soda wird einfach verhindert, daß durch das nachträgliche Schmelzen des Borax-Soda-Gemenges (denn auch der kalzinierte Borax enthält immer noch reichlich Wasser) die entweichenden Wasserdämpfe keine Substanz fortführen.

4) Die geschmolzene Masse darf erst im erkalteten Zustande mit Wasser in Berührung gebracht werden; die bei derartigen Boraxschmelzen anderenfalls auftretenden »Leidenfrostschen «Erscheinungen sind sehr gefährlich.

gibt man zuerst den Platindeckel in ein 600 ccm fassendes Becherglas, gießt etwa 300 ccm Wasser und etwas konzentrierte Salzsäure dazu, wodurch die am Deckel haftende Substanz gelöst wird; nach dem Entfernen dieses Deckels legt man den Tiegel mit der Schmelze in das Becherglas und bedeckt mit einem Uhrglas. Man stellt das Becherglas auf das Asbestdrahtnetz, erwärmt gelinde und fügt etappenweise konzentrierte Salzsäure hinzu, bis die Schmelze vollständig gelöst ist. Das Auflösen des Schmelzkuchens beansprucht etwa 15 Minuten; Titandioxyd und Tonerde sind dann aber quantitativ in Lösung gegangen, was ohne Borax kaum möglich sein wird, wenigstens bilden sich ohne Borax leicht kolloidale Suspensionen statt ideale Lösungen[1]). Nachdem der Tiegel herausgenommen und abgespült ist, verdünnt man die Lösung bis auf etwa 500 ccm, erwärmt bis auf ungefähr 70° und fällt mit einem Überschuß an konzentrierter Kalilauge[2]); man setzt das Erwärmen noch etwa 2 bis 3 Minuten fort, bis sich der gebildete Niederschlag der Hydroxyde des Eisens und des Titans zusammenballt, und filtriert. Diese Fällung ist nochmals zu wiederholen. Zu diesem Zwecke stellt man das Becherglas mit den Spuren des Niederschlages unter den Trichter und spült, ohne das Filter zu durchstechen[3]), den Niederschlag zuerst mit heißer verdünnter Salzsäure (aus einer Spritzflasche), dann mit Wasser herunter. Die Lösung wird wieder auf etwa 500 ccm verdünnt, erwärmt und mit konzentrierter Kalilauge gefällt. Nach etwa 2 bis 3 Minuten langem Erwärmen filtriert man wieder durch das gleiche Filter.

Die Filtrate der beiden Fällungen mit Kalilauge werden weggeworfen, sie enthalten alle Tonerde als Alumiate.

Das leere Becherglas mit den Spuren des Hydroxydniederschlages stellen wir unter den Trichter und spülen den Niederschlag, der nun nur noch die Hydroxyde des Eisens und Titans enthält, zuerst mit heißer verdünnter Salzsäure und hernach mit Wasser herunter und zwar wieder ohne das Filter zu durchstechen. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und, um von der Hauptmenge der Alkalien zu befreien, einmal[4]) mit Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumchlorid bei etwa 70°

---

1) Auch Kaliumpyrosulfatschmelzen eignen sich nicht in dem Maße gut.

2) Da Ätznatron schwerlich eisenfrei zu bekommen ist, wählt man Kalilauge, die leichter rein zu haben ist.

3) Diese Niederschläge, die nun frei von Aluminiumhydroxyd sind, lösen sich glatt in verdünnter heißer Salzsäure. Es ist deshalb nicht nötig, die Niederschläge erst mit Wasser vom Filter wegzuspülen.

4) Bei bloß einigen Prozenten $TiO_2 + Fe_2O_3$ genügt eine einmalige Fällung; ist jedoch viel Eisen vorhanden, wie bei den meisten Biotiten, so muß diese Fällung einmal wiederholt werden.

gefällt. Hernach erwärmt man noch 2 bis 3 Minuten und filtriert[1]) wieder durch dasselbe Filter. Das Becherglas mit den Spuren des Niederschlages stellt man wieder unter den Trichter; das Filter wird nun diesmal mit einem Glasstabe durchstochen[2]), der Niederschlag zuerst rein mechanisch mit Wasser und hernach die Spuren mit verdünnter heißer Schwefelsäure (mittels geeigneter Spritzflasche) heruntergespült und das Filter mit Wasser noch ausgewaschen. Man fügt nun noch entsprechend der Niederschlagsmenge einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erwärmt etwa 30 Minuten bei Siedehitze[3]). Der erkalteten Lösung fügt man einen Überschuß 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zu bis ein weiteres Zufügen keine Vertiefung der gelben bis orangen Farbe mehr bedingt. In dieser gesamten Eisen-Titanlösung wird nun das Titan als TiO_2 kolorimetrisch bestimmt und zwar in folgender Weise.

Verwendet wird eine Vergleichslösung, die pro 1 ccm etwa 0,0002 g TiO_2 enthält[4]). Die mit Wasserstoffsuperoxyd versetzte Lösung der

---

1) Das Filtrat wird weggeworfen.

2) Da Titanhydroxyd sich in Schwefelsäure nicht leicht löst, ist der Niederschlag vom Filter zu trennen und durch Kochen in schwefelsaurer Lösung in Lösung zu bringen.

3) Damit man sicher ist, daß alles Titanhydroxyd in Lösung gegangen ist.

4) Diese Konzentration der Vergleichslösung hat sich als die geeignetste bewährt. Die Lösung wird in der folgenden Weise dargestellt. In einen Platintiegel werden etwa 0,2 g möglichst reines TiO_2 eingewogen (eher etwas mehr als weniger) und hernach bedeckt eine Stunde über gutem Gebläse geglüht. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird wieder gewogen und so das wahre Gewicht des enthaltenen TiO_2 bestimmt. Nun fügt man diesem TiO_2 etwa einen Löffel voll Soda zu und schmilzt nach Umrühren mit einem Platinspatel gedeckt über dem Teklubrenner um auf diese Weise einen Schmelzkuchen zu bekommen, der verhindert, daß durch das Schmelzen mit Borax TiO_2-Teilchen fortgeblasen werden. Nach dem Erkalten fügt man Borax und hernach Soda hinzu bis der Tiegel gefüllt ist und zwar in der Weise, daß die Menge des verwendeten Borax zu der Gesamtmenge Soda sich verhält wie 1 : 2 bis 1 : 3. Der Tiegelinhalt wird nun bei gedecktem Tiegel erst über schwachem, dann über starkem Teklubrenner geschmolzen; nach etwa 30 Minuten dürfte alles TiO_2 gelöst sein. Den vollständig erkalteten Tiegel (vergleiche frühere Fußnoten über Boraxschmelzen) samt Deckel legt man in ein Becherglas, fügt Wasser und hernach die voraussichtlich nötige Menge konzentrierter Schwefelsäure hinzu und erwärmt gelinde. Nach höchstens einer Stunde ist die Schmelze vollständig gelöst und TiO_2 als Sulfat in Lösung gegangen, ohne daß sich hierbei teilweise kolloidale Aufschlämmungen bildeten. Bedingung ist jedoch, daß beim Lösen des Schmelzkuchens bloß gelinde erwärmt wird, d. h. nicht höher als etwa 60°; beim Erwärmen bis 100° scheidet sich nämlich Titan größtenteils wieder in Form von sogenannten »basischen« Salzen ab, welch letztere in allen Mineralsäuren unlöslich sind. Tiegel und Deckel werden herausgenommen, abgespült und die Lösung in einen Meßkolben von einem Liter Inhalt gebracht. Es hat sich nun gezeigt, daß die Titan-Vergleichslösung sehr viel besser hält, wenn man ihr gleich die erforderliche Menge Wasserstoffsuperoxyd zugibt;

Substanz gießt man in einen 300 ccm fassenden Meßzylinder, spült jedoch die im Becherglase verbleibenden Tropfen nicht nach[1]). In einen zweiten, genau gleichen Meßzylinder bringt man, je nach der Größe des Titangehaltes, 5 bis 50 ccm der Vergleichslösung[2]). Die beiden Meßzylinder werden nun nebeneinander vor einen weißen Hintergrund gestellt (am geeignetsten ist ein Brett mit daran befestigtem weißem Papier); durch Zufügen von Wasser wird die Lösung des einen Meßzylinders so weit verdünnt, bis die beiden Lösungen bei horizontaler Durchsicht die gleiche Intensität der Farbe aufweisen[3]). Selbstredend muß hierbei aber nach dem Verdünnen mit Wasser die Lösung gut durchmischt werden. Zu diesem Zwecke wird die zu analysierende Lösung, um jeden noch so kleinen Substanzverlust zu vermeiden, in das die restierenden Tropfen dieser Lösung enthaltende Becherglas zurückgegossen und aus letzterem wieder in den Meßzylinder eingefüllt. Ein einmaliges solches Umgießen ermöglicht eine genügende Durchmischung. Es sei nun

a = die Anzahl Gramm der eingewogenen Substanz,
b = ccm Lösung im Meßzylinder,
c = ccm (verdünnte) Vergleichslösung im zweiten Meßzylinder,
d = ccm der verwendeten Vergleichslösung,
e = Gramm TiO_2 enthalten in 1 ccm Vergleichslösung,

---

anderenfalls bildet sich mit der Zeit (schon innerhalb weniger Monate) an der Gefäßwandung ein feiner trüber Überzug von ausgefällten basischen Titansalzen. Wir verdünnen deshalb zu diesem Zwecke die Titanlösung bis auf etwa 500 ccm mit Wasser, fügen Wasserstoffsuperoxyd hinzu, bis ein weiteres Zufügen keine Farbvertiefung mehr zur Folge hat, und füllen hernach bis zur Marke mit Wasser auf. Nachdem die so erhaltene Lösung noch gehörig durchmischt ist, ist dieselbe gebrauchsfähig. Beim Aufbewahren dieser Vergleichslösung ist jedoch Sorge zu tragen, daß das Gefäß immer gut verschlossen bleibt.

1) Wenn die Lösung nicht zu konzentriert an Titan ist, bedingt das Vernachlässigen dieser Tropfen keine merklichen Fehler.

2) Bei Muskoviten, die einen TiO_2-Gehalt von höchstens 1,80% haben, genügen 10 bis 25 ccm Vergleichslösung. Ein Gehalt von 2,00 bis 3,00%, wie solcher den Biotiten häufig eigen ist, erfordert jedoch etwa 50 ccm Vergleichslösung. Da ein wesentlicher Eisengehalt die Sulfatlösung auch etwas gelb färbt, muß bei hohem Eisengehalt der zu analysierenden Substanz der Vergleichslösung eine entsprechende Menge Ferrisulfat zugesetzt werden. Die Farbvertiefung durch vorhandene Ferrisalze ist jedoch sehr gering. Die Farbwirkung von 0,1 g Fe_2O_3 als Sulfat in 100 ccm Lösung ist äquivalent 0,0002 g TiO_2 als Sulfat in 100 ccm Wasserstoffsuperoxyd enthaltender Lösung. Ausgehend von 1 g Substanz mit einem Gehalt von 10% Fe_2O_3 würde eine Korrektur von nur 0,02% TiO_2 zur Anwendung kommen. Praktisch kann aber diese Korrektur vernachlässigt werden, wenn der Gesamteisengehalt den Betrag von 5% Fe_2O_3 nicht übersteigt.

3) Das Verwenden einer besonderen Apparatur (Kolorimeter) erachte ich für die Titanbestimmung als vollständig überflüssig.

dann ergibt sich für den TiO_2-Gehalt[1]) der zu analysierenden Substanz die Formel:

$$\frac{b \cdot d \cdot e \cdot 100}{a \cdot c} = x\,\%\; TiO_2$$

Ist der Titangehalt ermittelt, so gießt man die zu analysierende Lösung wieder in das Becherglas zurück, spült mit Wasser gut nach, fügt einen Löffel voll Ammoniumchlorid hinzu, erwärmt auf etwa 70° und fällt mit einem geringen Überschuß an Ammoniak. Nach erfolgter Fällung erwärmt man noch 1 bis 2 Minuten und filtriert. Die letzten Spuren des Eisen- und Titanhydroxydniederschlages holt man mittels eines befeuchteten Filterstückchens aus dem Becherglas heraus. Das Filter wird noch naß in einen gewogenen Platintiegel gebracht, über kleiner Flamme getrocknet und verascht. Sobald keine kohlige Substanz mehr erkennbar ist, wird bedeckt über starkem Teklubrenner geglüht; nach etwa 15 Minuten dürfte das Gewicht konstant sein. Das ermittelte Gewicht entspricht der Gesamtmenge Fe_2O_3 plus TiO_2, durch Subtraktion des bereits ermittelten Gehaltes an TiO_2 ergibt sich daraus der Gehalt an Fe_2O_3[2]). Durch Subtraktion der Oxyde Fe_2O_3 plus TiO_2 von der Summe der Oxyde ergibt sich der Gehalt an Al_2O_3.

5. Bestimmung von *CaO*.

Bei keiner der bis jetzt vom Verfasser veröffentlichten Glimmeranalysen wurde *CaO* gefunden; immerhin wurde auf die Anwesenheit von *CaO* geprüft. Vorhandenes *CaO* würde jedoch in der folgenden Weise bestimmt. Die Filtrate der drei Ammoniakfällungen der Gesamthydroxyde der Tonerde, des Eisens und des Titans werden in einem geräumigen Becherglase vereinigt, zum Sieden erhitzt und mit einigen Kubikzentimetern einer gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat versetzt. Nach tüchtigem Umrühren läßt man 12 Stunden stehen; hat sich in dieser Zeit kein Niederschlag gebildet, so ist *CaO* nicht vorhanden. Ein eventueller Niederschlag wird abfiltriert[3]), da *Ca*-Oxalat sich selbst in heißer verdünnter Salzsäure nur schwierig löst, bringt man den Niederschlag am besten nicht auf das Filter. Das Becherglas mit dem Oxalatniederschlag

1) Ein Aufschließen des Rückstandes im Platintiegel mit bloßer Soda würde einen zu niedrigen TiO_2-Gehalt ergeben; denn bloß kolloidal aufgeschlämmte Titanverbindungen geben mit Wasserstoffsuperoxyd keine Farbenreaktion.

2) Das Eisen darf auf keinen Fall irgendwie reduziert und hernach mit Permanganat titriert werden. Durch die Reduktion wird auch Titan mindestens teilweise reduziert, wodurch dann der Verbrauch an Permanganatlösung zu groß wird und deshalb für Eisen ein zu hoher Wert resultiert.

3) Es ist für diesen Niederschlag ein besonders dichtes Filter vorzuziehen. Am besten eignen sich: Schleicher & Schüll Nr. 590, 11 cm, Weißband.

stellen wir unter den Trichter und spülen, ohne das Filter zu durchstechen, mit heißer verdünnter Salzsäure die Spuren des im Filter befindlichen Oxalatniederschlages herunter und waschen hernach mit Wasser aus. Die Lösung wird etwas erwärmt und, nachdem das *Ca*-Oxalat alles in Lösung gegangen ist, in ein kleineres Becherglas gebracht, mit etwas Ammoniumchlorid und einigen Tropfen Ammoniumoxalatlösung versetzt, zum Sieden erhitzt und mit geringem Überschuß an Ammoniak gefällt. Nach 4stündigem Stehen wird durch das gleiche Filter filtriert. Das Becherglas wird mit einem Stückchen Filter gereinigt und hernach das Filter noch mit etwas ammoniakhaltigem Wasser ausgespült[1]). Das Filter wird noch naß in einen gewogenen Platintiegel gebracht, über kleiner Flamme getrocknet und verascht. Sobald die Substanz rein weiß ist, wird der Tiegel vollständig bedeckt über gutem Gebläse geglüht. Nach 15 Minuten dürfte das Gewicht konstant sein; nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen. Das Gewicht ergibt die Menge des vorhandenen CaO.

6. Bestimmung von MgO und MnO.

Die beiden Filtrate der CaO-Bestimmung werden vereinigt und mit einem Überschuß eines löslichen Phosphates versetzt. Nachdem dieses Phosphat durch Umrühren in Lösung gebracht ist, fügt man etwa 100 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu, rührt um und läßt 24 Stunden stehen. Es ist absolut nötig diese Zeit einzuhalten, ansonst sich aus dem Filtrat hernach noch Niederschlag ausscheidet. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$, die enthaltenen Spuren von Mangan ersetzen hierin das Magnesium. Man gießt die darüber stehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln, stellt das Becherglas mit dem Niederschlag unter den Trichter, spült das Filter mit kalter verdünnter Salzsäure aus und wäscht hernach mit Wasser nach. Auf diese Weise ist aller Niederschlag in Lösung gegangen. Die Lösung wird nun mit 2 bis 3 g Ammoniumchlorid versetzt und um einen kleinen Überschuß an PO_4-Ionen zu erzeugen, fügt man eine Spur (bloß ein oder zwei Körnchen) lösliches Phosphat hinzu. Hierauf fällt man die auf etwa 400 ccm verdünnte Lösung mit einem großen Überschuß an Ammoniak (etwa 100 ccm) und läßt wieder

---

1) Es ist dies nötig, damit überschüssiges Ammoniumsalz, besonders Ammoniumoxalat, aus dem Filter entfernt wird. Ein wesentlicher Überschuß von Ammoniumoxalat würde beim Veraschen und besonders beim nachherigen Glühen ein Schmelzen der *Ca*-Verbindungen bedingen, was ein quantitatives Überführen in das Oxyd CaO verunmöglichen würde. Eventuell geschmolzener *Ca*-Niederschlag ist jeweilen wieder zu lösen und nochmals zu fällen.

24 Stunden stehen[1]). Nach dem Abfiltrieren und Reinigen des Becherglases mittels eines befeuchteten Filterstückchens wird das Filter noch naß in einen gewogenen Platintiegel[2]) gebracht, mit dem Deckel zu zwei Drittel gedeckt und mit sehr kleiner Bunsenflamme getrocknet, verascht und, wenn das gebildete Pyrophosphat rein weiß geworden ist, über mäßigem Bunsenbrenner 10 Minuten geglüht. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen. Aus dem hier gefundenen Gewicht des Pyrophosphates darf nicht ohne weiteres der Gehalt an MgO berechnet werden; erst muß das darin enthaltene MnO bestimmt werden, was auf folgende Weise geschieht.

Das Pyrophosphat wird mit verdünnter Salpetersäure durch gelindes Erwärmen gelöst, auf etwa 100 ccm verdünnt und mit einigen Tropfen Silbernitratlösung und einigen Körnchen Ammoniumpersulfat versetzt. Durch fortgesetztes Erwärmen bis zur Siedehitze wird das in Lösung vorhandene Mangan bis zum Permanganat oxydiert, wobei das Silbernitrat die Rolle eines Katalysators spielt[3]). Der Mangangehalt der violett-roten Lösung wird nun kolorimetrisch bestimmt. Als Vergleichslösung empfiehlt sich eine Lösung von 0,0002 g MnO pro 1 ccm.

Das Gewicht des $Mn_2P_2O_7$ ergibt sich aus dem Gewichte des MnO durch einfaches Verdoppeln; d. h. der Faktor ist eben nahezu 2. Nach Subtraktion des Gewichtes von $Mn_2P_2O_7$ von dem Gewichte des gesamten Pyrophosphates erhält man das enthaltene MgO durch Multiplikation mit dem Faktor 0,3621.

7. Bestimmung von FeO.

Das Aufschließen der Glimmer in Fluorwasserstoffsäure geht sehr unterschiedlich vor sich; die Minerale der Biotitreihe schließen sämtliche sehr leicht auf, wogegen die Muskovite äußerst schwierig aufschließbar sind. Um nun das Aufschließen in einem Minimum von Zeit zu bewerkstelligen, empfiehlt es sich, die Glimmer in einer Achatreibschale in möglichst dünne Blättchen zu zerreiben[4]); die Muskovite müssen ganz besonders fein zerrieben werden.

---

1) Es ist auch hier absolut nötig, die Zeit vollständig einzuhalten. Ein zweimaliges Fällen ist nötig um den Niederschlag frei von Alkalien zu bekommen.

2) Es empfiehlt sich, diesen Platintiegel künftig nur für die MgO-Bestimmung zu reservieren. Da derselbe durch diesen Gebrauch leicht kristallin und daher spröde wird, sollte auf keinen Fall etwa hernach eine Borax- oder Sodaschmelze darin vorgenommen werden.

3) Der Zusatz von Silbernitrat ist dem Gehalte an MnO anzupassen. Gewöhnlich genügen jedoch 2 bis 4 Tropfen einer 5%igen Lösung.

4) Eine Oxydation der Glimmer durch den Prozeß des Zerreibens tritt nicht auf. Zahlreiche, bereits ausgeführte Glimmeranalysen bestätigen dies; die aufgefundenen, bereits publizierten stöchiometrischen Verhältnisse wären nicht möglich, wenn durch das Zerreiben ein Teil des FeO in Fe_2O_3 übergehen würde.

Die Aufschlußmethode gestaltet sich folgendermaßen. In eine kleine Platinschale von etwa 6 cm Durchmesser werden etwa 0,5 g Substanz eingewogen. Zu dieser Substanz fügt man 4 bis 5 ccm Wasser und hernach noch etwa 10 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, füllt die Schale bis über die halbe Höhe mit konzentrierter Fluorwasserstoffsäure (etwa 40% HF), rührt mit einem geeigneten kleinen Platinspatel um, läßt den Spatel in der Schale und stellt letztere auf ein vorgeheiztes, gutdampfendes Wasserbad. Um nun die Oxydation des vorhandenen zweiwertigen Eisens durch den Luftsauerstoff zu verhindern, gestaltet man die Verhältnisse auf dem Wasserbade wie folgt. Man stellt die Platinschale nicht direkt auf das Ringsystem des Wasserbades, sondern auf ein Tondreieck, das auf die innersten Ringe aufgelegt wird. Über die Schale stülpt man einen Trichter derart, daß der Trichterrand direkt und möglichst dicht auf dem Ringsystem aufliegt. Die Größe dieses Trichters ist außerdem so groß zu wählen, daß die Trichterwandung die darunter liegende Platinschale in keiner Weise berührt. Diese Anordnung ermöglicht ein vollständiges Umspülen der Platinschale durch Wasserdampf; bei stark dampfendem Wasserbade wird auf diese Weise die atmosphärische Luft durch den Wasserdampf vollständig verdrängt[1]); das Trichterrohr spielt dabei die Rolle eines Abzugkamins.

Bei Biotiten ist der Aufschluß nach höchstens 45 Minuten beendet; die Muskovite dagegen benötigen bei vorausgegangener feinster Zerreibung mindestens 4 Stunden[2]).

Man gießt nun den Schaleninhalt in ein Becherglas, das mit etwa 100 ccm Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure beschickt ist, spült mit Wasser nach und titriert mit Permanganat[3]) bis eine beginnende Rosafärbung trotz Umrühren einige Sekunden bleibt[4]). Während des Zutropfens der Permanganatlösung ist der Inhalt des Becherglases intensiv zu durchrühren, nur auf diese Weise kann der Farbenumschlag scharf festgestellt werden.

Die gefundene Menge FeO ist in Fe_2O_3 umgerechnet von der Gesamtmenge Fe_2O_3 zu subtrahieren.

---

1) Das Einleiten von CO_2-Gas ist nach meinen mehrjährigen Erfahrungen vollständig überflüssig.

2) Es zeigt sich immer wieder, daß sich das Fe'' in solchen Lösungen gar nicht so leicht oxydiert, wie man anzunehmen leicht geneigt ist. Tatsächlich ist das Ferrosulfat ja viel beständiger als das Ferrisulfat.

3) Verwendet wird eine Lösung, die pro 1 ccm etwa 0,001 g Kaliumpermanganat enthält.

4) Bei längerem Stehen wird das Permanganat immer wieder von der Fluorwasserstoffsäure entfärbt.

8. Bestimmung der Alkalien[1]).

Die anzuwendende Aufschlußmethode ist im Prinzip diejenige von J. Lawrence Smith, die aber für diesen speziellen Fall spezialisiert ist. Da es geradezu unmöglich ist, die Glimmer zu pulverisieren, begegnet das quantitative Herausholen der Alkalien aus diesen Mineralen etwelchen Schwierigkeiten. Diese Schwierigkeiten sind jedoch für die Minerale der Biotitreihe bedeutend größer als für die Muskovite; es hängt das mit der verschiedenen Reaktionsfähigkeit dieser Minerale Ammoniumchlorid-Dämpfen gegenüber zusammen; die Muskovite schließen mit dieser Methode wesentlich leichter auf als die Biotite.

Die wesentliche Abänderung der Smithschen Methode, die nun hier durchgeführt wird und die ein vollständigeres Herausholen der Alkalien (und ganz besonders auch des Lithiums) ermöglicht, ist im Prinzip die, daß die zu analysierende Substanz längere Zeit mit flüssigem Ammoniumchlorid und nicht mit gasförmigem behandelt wird; die Reaktionsfähigkeit des flüssigen NH_4Cl scheint in diesem Falle wesentlich größer zu sein als die des gasförmigen. Praktisch gestaltet sich die Methode folgendermaßen.

Von der in einer Achatreibschale zu dünnen Blättchen zerriebenen Substanz werden in einen gewöhnlichen Platintiegel von etwa 25 ccm Inhalt etwa 0,2 bis 0,3 g eingewogen. Man stellt sich nun von feingepulvertem Ammoniumchlorid und »garantiert alkalifreiem« Calciumkarbonat[2]) ein innig gemischtes Gemenge dar im Verhältnis[3]) $NH_4Cl : CaCO_3$ gleich wie 1 : 3 bis 1 : 4. Mittels dieses Gemenges füllt man den Tiegel bis über die halbe Höhe, mischt mit einem Platinspatel und füllt hernach den Tiegel noch vollends auf. Der Tiegel wird nun bedeckt über einen mäßig brennenden Teklubrenner gesetzt. Die gleich zu Beginn des Erhitzens auftretenden Dämpfe von Ammoniumsalzen bedingen nun leicht ein Heben des Deckels und ein Zerstäuben des Tiegelinhalts. Es empfiehlt sich deshalb, bis der Tiegelinhalt geschmolzen ist, mittels der Tiegelzange den Platindeckel etwas zu beschweren, herabzudrücken. Durch geeignetes Fächern und Bespülen der äußeren Tiegelwandung mit der Teklubrennerflamme kann ein Übersieden verhindert werden.

---

1) Ausgenommen Li_2O, Rb_2O und Cs_2O; die Bestimmung dieser Komponenten wird in einer späteren Arbeit beschrieben.

2) Die »Aktiengesellschaft vorm. B. Siegfried« in Zofingen (Schweiz) stellt ein Produkt dar, das pro 10 g keine merklichen Spuren Alkali feststellen läßt.

3) Ungefähr dieses Verhältnis muß eingehalten werden, um das Bilden einer Schmelze zu ermöglichen. Wird zu viel Ammoniumchlorid genommen, so verdampft so viel davon, bis das richtige Verhältnis sich von selbst eingestellt hat. Wird dagegen zu wenig Ammoniumsalz gewählt, so ist die Schmelze gar nicht realisierbar.

Über den Stand der Schmelze kann man sich leicht überzeugen durch schwaches Heben des Deckels während des Schmelzens, doch so, daß ein Herausspritzen verhindert wird. Ist der Tiegelinhalt vollständig geschmolzen, so läßt man die Schmelze noch etwa 10 Minuten sieden, läßt dann erkalten und bringt Tiegel und Deckel in ein Becherglas mit etwa 200 ccm Wasser. Durch gelindes Erwärmen wird der Schmelzkuchen innert 2 bis 3 Stunden ausgelaugt.

Die Lösung wird nun in ein Becherglas filtriert, der Rückstand zweimal dekantiert und schließlich vollständig auf das Filter gebracht. Das Filter samt unlöslichem Rückstand wird naß in den Platintiegel zurückgebracht, über kleiner Flamme getrocknet und verascht. Hierauf wird der Tiegelinhalt in der Achatreibschale pulverisiert[1]), nochmals mit der entsprechenden Menge pulverisiertem Ammoniumchlorid vermischt, wieder in den Platintiegel eingefüllt und nochmals in der gleichen Weise, wie das erste Mal, geschmolzen. Sobald der gesamte Tiegelinhalt dünnflüssig ist, läßt man erkalten und laugt den Schmelzkuchen wieder durch mäßiges Erwärmen in etwa 200 ccm Wasser aus. Die Lösung, die nun den Rest der Alkalien enthält, wird wieder abfiltriert und mit dem ersten Filtrat vereinigt.

Die vereinigten Filtrate, die nun alles Alkali enthalten[2]), werden mit der erforderlichen Menge (3 bis 4 g) festem Ammoniumkarbonat und etwa 2 ccm Ammoniak versetzt, gelinde erwärmt und sofort filtriert; das niedergeschlagene Calciumkarbonat ist hierbei öfters und sehr gut auszuwaschen[3]). Dieses Filtrat wird nun in einer großen Platinschale[4]) von etwa 10 cm Durchmesser auf dem Wasserbade zur absoluten Trockene eingedampft. Nach dem Verjagen der Ammoniumsalze über dem freien Pilzbrenner, werden die restierenden Alkalien mit einigen Kubikzentimetern Wasser aufgenommen und mit 1 bis 2 Tropfen Ammoniumoxalatlösung versetzt. Falls sich ein deutlicher Niederschlag bildet, wird die Zugabe

---

1) Nachdem die Glimmerblättchen bereits eine Aufschluß-Schmelze durchgemacht haben, sind sie nun derart spröde geworden, daß sie sich leicht beliebig fein pulverisieren lassen. In den seltensten Fällen dürfte bei Glimmern und besonders bei Biotiten durch einen ersten Aufschluß alles Alkali herausgeholt werden; man tut deshalb gut diesen Aufschluß einmal zu wiederholen, bei lithiumhaltigen Glimmern ist dies sogar unumgänglich notwendig. Da der Glimmer nun sehr leicht pulverisierbar ist, wird er ein zweites Mal auch vollständig aufgeschlossen.

2) Auch alles Lithium.

3) Bei vorhandenem Lithium ist dieses Karbonat sogar nochmals zu lösen und wieder zu fällen.

4) Eine Platinschale ist hier unumgänglich notwendig. Außerdem daß Ammoniumsalze in einer Porzellanschale nicht leicht zu vertreiben sind, adsorbiert Porzellan (besonders wenn es bereits etwas angegriffen ist) meistens wesentliche Mengen Alkali.

von Oxalatlösung vermehrt. Die Platinschale wird nun wieder aufs Wasserbad gebracht und die enthaltene Lösung zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird nochmals mit warmem Wasser aufgenommen und in eine kleine gewogene Platinschale von etwa 6 cm Durchmesser filtriert[1]). Das Filter wird gut gewaschen[2]) und die Schale hernach auf das Wasserbad gebracht. Nach dem Eindampfen werden die Ammoniumsalze auf dem Asbestdrahtnetz getrocknet, wobei die Platinschale anfänglich mit einem Uhrglas zu bedecken ist, und hernach über bloßer Flamme verjagt. Dabei ist sorgsam darauf zu achten, daß sämtliche Partien der Schale kurze Zeit zu schwacher Rotglut gelangen und die vorhandenen Salze kurz schmelzen; nur auf diese Weise werden gebildete Alkalioxalate zerstört, bzw. in Karbonate überführt. Andererseits ist eine zu hohe Temperatur zu vermeiden, da sich sonst merklich Alkalien verflüchtigen. Die Alkalien werden nun mit etwas Wasser befeuchtet und einigen Tropfen Salzsäure versetzt, um die vorhandenen Karbonate zu zerstören. Nach dem Eindampfen und Trocknen auf dem Asbestdrahtnetz, bei welch letzterem die Schale mit einem Uhrglas zu decken ist, werden diese Salze nochmals bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen[3]), nochmals mit etwas Wasser und Salzsäure befeuchtet, auf dem Wasserbade eingedampft, getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Das Gewicht gibt uns nun die Gesamtmenge der Alkalichloride[4]).

Die Trennung der Alkalien geschieht in der folgenden Weise. Die Chloride werden mit etwas Wasser in eine kleine Porzellanschale gespült[5]), mit einem Überschuß an Platinchlorid oder H_2PtCl_6 versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Äthylalkohol mehrere Male gewaschen und die Lösung durch ein mit diesem Alkohol benetztes Filter gegossen, wobei der kristalline Rückstand, seiner Schwerlöslichkeit in Wasser wegen, nicht auf das Filter zu bringen ist. Dieser Rückstand, der nun reines K_2PtCl_6 sein soll, wird auf dem Wasserbade getrocknet um hernach mit Hilfe einer

---

1) Im Falle der Anwesenheit von Lithium ist der abfiltrierte Oxalatniederschlag wieder zu lösen, nochmals zu fällen, zu filtrieren und die beiden Filtrate nachträglich zu vereinigen. Das zu wählende Filter: Schleicher & Schüll, Nr. 590, Weißband, 11 cm.

2) Mit etwas Ammoniak haltendem Wasser.

3) Um sicher die letzten Spuren von Oxalat zu zerstören, die beim ersten Schmelzen häufig noch okkludiert werden, hernach beim Kristallisieren aus wässeriger Lösung aber freigesetzt werden.

4) Bei der hier gemachten Beschränkung: ohne Lithiumchlorid. Im Beisein von Lithium müßten die Chloride anders bestimmt werden; darüber dann an anderer Stelle.

5) Diese Porzellanschale ist künftig nur für diesen Zweck zu reservieren.

Lupe auf dessen Reinheit[1]) geprüft zu werden. Hat sich dieser Niederschlag als rein erwiesen, so wird derselbe in einen gewogenen Porzellantiegel gespült, mittels heißem Wasser werden die Spuren in der Schale sowohl als auch im Filter gelöst und in den Tiegel gebracht. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad wird in einem vorgeheizten Trockenschrank 10 Minuten bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Das Gewicht ergibt die Menge Kaliums als K_2PtCl_6. Hieraus berechnet sich das Gewicht des vorhandenen KCl; letzteres von der Gesamtmenge der Alkalichloride subtrahiert ergibt die Menge $NaCl$. Aus den Chloriden berechnen sich die betreffenden Oxyde.

9. Bestimmung des Fluors.

In einem geräumigen Platintiegel (von etwa 25 ccm Inhalt) werden etwa 1 g Substanz eingewogen[2]). Der Tiegel wird dann bis zu zwei Drittel des Inhaltes mit Soda beschickt; nachdem mit einem Spatel gemischt worden ist, wird der Tiegel vollständig mit Soda aufgefüllt. Hierauf wird bedeckt, über mäßigem Bunsenbrenner sorgfältig erhitzt und geschmolzen[3]). Sobald der Tiegelinhalt etwas zusammengesintert ist, wird von neuem mit Soda aufgefüllt; dasselbe wird noch einmal wiederholt[4]). Nun wird über dem Bunsenbrenner vollständig geschmolzen. Sobald keine CO_2-Blasen mehr entweichen, die Reaktion also zu Ende verlaufen ist, läßt man erkalten und laugt den Schmelzkuchen in etwa 200 ccm kaltem Wasser aus. Dieses Auslaugen erfordert etwa 12 bis 24 Stunden; ein Erwärmen ist dabei unbedingt zu vermeiden[5]). Die Lösung wird nun abfiltriert, ohne jedoch den Auslaugungsrückstand auf das Filter zu bringen; der Rückstand wird hernach zweimal dekantiert. Um aber diesen Rückstand genügend gut auslaugen zu können, wird derselbe soweit wie möglich in eine Achatreibschale gebracht und mit dem Pistill naß zerrieben. Nachdem derselbe wieder in das Becherglas zurückgespült worden ist, wird nochmals dreimal mit kaltem Wasser dekantiert. Nun dürfte alles Fluor in das Filtrat übergegangen sein.

Die Lösung wird nun in eine große Platinschale von etwa 10 cm Durchmesser gebracht, mit 3 bis 4 g festem Ammoniumkarbonat versetzt

1) Als Verunreinigungen kommen in Frage orange-rotes $Na_2PtCl_6 + 2H_2O$, weiße Körner von Alkalichloriden, ferner weiße Nadeln von Alkalioxalaten.

2) Es ist hier keine besonders feine Zerteilung der Glimmerblättchen nötig.

3) Zu starkes Erhitzen würde ein teilweises Verflüchtigen von SiF_4 zur Folge haben, das einen Verlust an Fluor bedingen würde.

4) Eine möglichst große Menge Alkali verhindert ein Entweichen fluorhaltiger Dämpfe.

5) Ein Erwärmen bedingt ebenfalls leicht Fluorverlust. Bei hohem Fluorgehalt würde zudem das Becherglas angegriffen. Ein Platingefäß zu verwenden ist, meines Erachtens, in der Kälte und bei einem so niedrigen Fluorgehalt nicht nötig.

und auf dem Wasserbad bei etwa 40° während 10 Stunden digeriert[1]). Durch stetes Umrühren, bis alles Ammoniumkarbonat gelöst ist, kann ein Spritzen der Lösung verhindert werden. Das ausgeschiedene Tonerde- plus Kieselsäuregel wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird jedoch wieder in die Platinschale gebracht, mit etwa 2 ccm einer konzentrierten ammoniakalischen Lösung von Zinkhydroxyd versetzt und bei 40° so weit abgedampft, daß die Lösung keinen Ammoniakgeruch mehr aufweist. Die Lösung wird nun so weit verdünnt, bis die Alkalisalze sicher in Lösung gegangen sind, und vom ausgeschiedenen Niederschlag gebildeter Zinksilikate abfiltriert.

Dieses Filtrat, das nun vollständig frei von Kieselsäure- und Tonerdegel sein soll, wird nun vorsichtig in einem Becherglas mit Salzsäure schwach angesäuert[2]), sofort mit einem Überschuß einer Calciumchloridlösung versetzt und sofort mit einer konzentrierten Lösung von Soda gefällt. Hierauf wird vorsichtig über dem Asbestdrahtnetz erwärmt, bis der Niederschlag kristallin geworden ist, und filtriert. An der Wandung des Becherglases haftende Spuren werden mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht, mit etwas Sodalösung wieder gefällt und ebenfalls auf das Filter gebracht. Filter und Niederschlag werden gut gewaschen und hernach naß in einen Platintiegel gebracht, über kleiner Flamme getrocknet und verascht. Sobald die Substanz rein weiß geworden ist, wird der Tiegel vollständig bedeckt 15 Minuten über starkem Teklubrenner geglüht[3]). Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt in ein Becherglas mit etwa 200 ccm Wasser gebracht, der Tiegel selbst wird mit essigsäurehaltigem Wasser ausgespült. Nun wird etappenweise Essigsäure zugefügt und über dem Asbestdrahtnetz mäßig erwärmt; es ist dabei Sorge zu tragen, daß nicht wesentlich mehr Essigsäure zugegeben wird, als zum Lösen des CaO bzw. $CaCO_3$ erforderlich ist. Wenn alles CaO und alles $CaCO_3$ gelöst ist, bleibt das CaF_2 in sehr feiner Zerteilung suspensiert; man läßt über Nacht absetzen, filtriert dann durch ein dichtes[4]) Filter und wäscht mit essigsäurehaltigem Wasser gut aus. Das

---

1) Es ist aber dafür zu sorgen, daß die Lösung nicht eindampft. In dem Maße dieselbe eindampft, muß jeweils Wasser zugegeben werden.

2) Dieses jedoch nur dann, wenn der Fluorgehalt voraussichtlich bloß einige Zehntelprozente beträgt und die gesamte Flüssigkeitsmenge nicht zu klein ist; letztere soll mindestens 300 ccm betragen. Ist aber der Fluorgehalt sehr groß (einige Prozente), so darf die Lösung nicht sauer werden. Es muß dann unter allen Umständen ein Überschuß an Na_2CO_3 bleiben; die Fällung wird dann schon durch das Zufügen der $CaCl_2$-Lösung bewirkt.

3) Dadurch wird das dem $CaCO_3$ beigemengte CaF_2 in eine Form gebracht, die filtriert werden kann, ohne daß wesentliche Mengen durchs Filter gehen.

4) Schleicher & Schüll, Nr. 590, Weißband.

Filter mit dem Niederschlag bringt man in einen gewogenen Platintiegel, trocknet und verascht über kleiner Flamme, glüht hernach etwa 2 Minuten über mäßigem Teklubrenner, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Das Gewicht ergibt die Menge CaF_2, aus der die vorhandene Menge F_2 berechnet wird.

10. Bestimmung des Wassers.

Die Bestimmung des Wassers in den Glimmern begegnet ganz besonderen Schwierigkeiten. Einmal halten viele Muskovite das Wasser derart stark zurück, daß es oft nur bei sehr hoher Temperatur (am Gebläse) vollständig ausgetrieben werden kann. Andererseits zeigen eisenreiche Biotite, die das Eisen vorzugsweise in zweiwertiger Form enthalten, die Erscheinung, daß beim Erhitzen auf hohe Temperatur ein Teil des Wassers bloß als Wasserstoff abgeht, wogegen die entsprechende Menge Sauerstoff zum gleichzeitigen Oxydieren des zweiwertigen Eisens verbraucht wird. Es spielen sich im Innern dieser Biotitkristalle Reaktionen ab, die durch die folgende Gleichung wiedergegeben werden können:

$$2\,FeO + H_2O \rightleftarrows Fe_2O_3 + H_2.$$

Für die Wasserbestimmung bei Glimmern ist deshalb eine Methode anzuwenden, die gestattet Fehler, die aus obigem Verhalten der Glimmer entspringen, weitgehend zurückzudrängen. Eine derartige Methode haben wir in der »Boraxschmelze«. Das Prinzip ist folgendes. Der Glimmer wird in geschmolzenem, gut ausgeglühtem Borax eingeschmolzen, gelöst. Der Kristall- und Molekülverband wird dabei rasch aufgelöst, und das Wasser kann vollständig entweichen. Da die Substanz rasch einschmilzt, wird sie zudem vor Oxydation durch den Luftsauerstoff weitgehend geschützt. Im einzelnen gestaltet sich die Methode wie folgt.

In einen Platintiegel von 25 ccm Inhalt bringt man bis etwa zur halben Höhe kalzinierten Borax und schmilzt denselben über starkem Teklubrenner zusammen. Ein Überkriechen infolge Aufblähen kann vermieden werden dadurch, daß die äußere Tiegelwandung mit der vollen Teklubrennerflamme bespült wird. Hierauf wird wieder mit Borax beschickt und wieder geschmolzen. Die Gesamtmenge Borax im Tiegel darf jedoch nicht größer werden, als daß sie in geschmolzenem Zustande durch Neigen des Tiegels ein Entblößen des Tiegelbodens bis zur Hälfte gestattet. Nun wird der Tiegel bedeckt[1]) 15 Minuten über dem Teklubrenner geglüht. Durch geeignetes Neigen des Tiegels, nach Entfernen des Deckels, über der Flamme, können die Blasen, die sich am Boden und an der Wandung des Tiegels festsetzten, entfernt werden. Nun

1) Damit die Oberfläche der Schmelze eine möglichst hohe Temperatur erlangt.

wird wieder 15 Minuten bedeckt geglüht und hernach in derselben Weise von den Blasen befreit. Diese Prozedur wird so oft fortgesetzt, bis nach 15 Minuten Glühen sich am Tiegelboden keine Blasen mehr zeigen, was gewöhnlich nach dreimaligem Glühen erreicht ist. Der Tiegel wird nun in den Exsikkator gestellt und nach dem Erkalten mit samt dem Deckel gewogen; es ist aber dafür zu sorgen, daß der verwendete Deckel gut schließt. Nun wird wieder, und zwar genau 5 Minuten geglüht[1]), nach dem Erkalten im Exsikkator wieder samt Deckel gewogen und so die verflüchtigte Borsäure bestimmt[2]).

Erst jetzt werden maximal 0,5 g fein zerriebener[3]) Glimmer eingewogen, und zwar hat diese Wägung wieder samt Deckel vor sich zu gehen. Nun wird bedeckt genau 5 Minuten unter denselben Bedingungen, mit derselben Brenneröffnung geglüht. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird wieder gewogen. Die Gewichtsdifferenz ist das verflüchtigte Wasser plus das verflüchtigte B_2O_3; durch Subtraktion des letzteren, das ja extra bestimmt wurde, ergibt sich die Gesamtmenge des enthaltenen Wassers[4]).

Das hygroskopische Wasser wurde durch dreistündiges Trocknen bei 110° bzw. 150° im Trockenschranke ermittelt; es ist von der Gesamtmenge des enthaltenen Wassers zu subtrahieren.

C. Chemische Analyse manganreicher Glimmer.

Zu den manganreichen Glimmern gehören vor allem die Manganophylle, dann auch einige Vertreter der Muskovitgruppe, vor allem aber viele lithiumhaltige Glimmer. Der hohe Mangangehalt kann, wie schon erwähnt wurde, leicht an der tiefblauen bis blauschwarzen Farbe der Sodaschmelze des Kieselsäureaufschlusses erkannt werden. Es soll hier nicht mehr der ganze Analysengang beschrieben werden, sondern es soll bloß erwähnt werden, in welchen Punkten von dem bereits gegebenen Schema abzuweichen ist. Diese Abweichungen sollen jedoch eingehend erörtert werden.

Die Bestimmungen der Kieselsäure SiO_2, des FeO, CaO, MgO, der Alkalien, des Fluors und des Wassers sind in derselben Weise auszuführen, wie bei manganarmen Glimmern. Neu tritt vor allem hinzu,

---

1) Mit einem Teklubrenner, der gestattet jederzeit eine genau gleichstarke Flamme hervorzubringen.

2) Die Menge des verflüchtigten B_2O_3 ist meistens sehr gering und dürfte selten eine Einheit in der dritten Dezimale übersteigen. Immerhin ist sie abhängig von der Größe des Tiegels, vom Füllungsgrad, von der Art wie der Deckel verschließt, von der Form der Flamme und dergleichen; sie ist somit von Fall zu Fall zu bestimmen.

3) Wie für die FeO-Bestimmung.

4) Irgendwelche Fluordämpfe sind hier nicht inbegriffen, diese werden von der Boraxschmelze zurückgehalten.

daß die Hydroxyde des Aluminiums, Eisens und Titans nicht mehr mit Ammoniak gefällt werden dürfen, da sonst wesentliche Mengen Mangan mit ausfallen würden. Hier wendet man am zweckmäßigsten die sogenannte Acetatmethode an, die sich in ihren Einzelheiten folgendermaßen gestaltet.

1. Bestimmung der Summe der Oxyde: Al_2O_3, Fe_2O_3 und TiO_2.

Die vereinigte Lösung (Filtrat der SiO_2-Abscheidung plus Lösung der Tiegelrückstände) neutralisiert man mit Natriumkarbonatlösung, bis eine bleibende Trübung entsteht, die durch einige Tropfen verdünnte Salzsäure wieder zum Verschwinden gebracht wird. Nun versetzt man die Lösung mit 3 bis 4 g Natriumacetat, erhitzt zum Sieden, läßt eine Minute kochen und filtriert heiß ohne Becherglas und Filter hernach zu waschen. Das Becherglas wird nun unter den Trichter gestellt, worauf das Filter mittels eines dünnen Glasstabes durchstochen und der Niederschlag mit Wasser heruntergespült wird. Die letzten Spuren des Niederschlages werden mit verdünnter heißer Salzsäure vom Filter gelöst (mittels einer geeigneten Spritzflasche). Man verdünnt nun den Inhalt des Becherglases auf etwa 400 ccm, fügt die zum Lösen nötige Menge Salzsäure hinzu, erhitzt nahe zum Sieden, fügt wieder zu der mit Natriumkarbonatlösung neutralisierten Lösung 3 bis 4 g Natriumacetat, läßt wieder eine Minute sieden und filtriert heiß. Der Niederschlag ist nun frei von Mangan; er wird wieder in das Becherglas gebracht, mit Salzsäure gelöst und nun noch dreimal mit Ammoniumchlorid und Ammoniak gefällt. Diese drei Fällungen und das weitere Verarbeiten des Niederschlages haben in genau derselben Weise vor sich zu gehen, wie dasselbe früher für diese Oxyde angegeben wurde.

2. Bestimmung des MnO.

Die beiden Filtrate des Acetatniederschlages werden in einen geräumigen Erlenmeyerkolben gebracht und mit 3 bis 4 g Ammoniumchlorid versetzt. Nun wird unter stetem Umrühren tropfenweise frischbereitetes Ammoniumsulfid zugegeben bis keine weitere Fällung mehr entsteht und die Lösung deutlich nach Schwefelammonium riecht. Der Kolben wird mit Wasser vollständig aufgefüllt, verkorkt und 48 Stunden stehen gelassen.

Der Sulfidniederschlag wird durch ein dichtes Filter[1]) abfiltriert und mit ammoniumsulfidhaltigem Wasser gewaschen. Man stellt nun ein etwa 400 ccm fassendes Becherglas unter den Trichter, durchsticht das Filter, spült den Niederschlag erst mit Wasser, dann mit verdünnter heißer Salzsäure herunter und wäscht mit Wasser nach. Nachdem der Nieder-

1) Schleicher & Schüll, Nr. 590, Weißband, 11 cm.

schlag mit etwas Salzsäure in Lösung gebracht worden ist, wird auf etwa 300 ccm verdünnt, 2 bis 3 g Ammoniumchlorid und ein kleiner Überschuß an Ammoniumphosphat zugesetzt und mit Ammoniak gefällt. Letzteres hat in der Weise zu geschehen, daß man aus einer Bürette unter stetem Umrühren in der Kälte tropfenweise konzentriertes Ammoniak zufließen läßt, bis die Lösung deutlich ammoniakalisch ist und ein weiterer Tropfen keinen Niederschlag mehr erzeugt. Das Becherglas wird nun mit einem Uhrglas bedeckt auf dem Asbestdrahtnetz zum Sieden erhitzt und etwa 5 Minuten gekocht. Der voluminös schleimige Niederschlag verwandelt sich durch das Kochen in feine glänzende Blättchen, die sehr gut filtriert werden können. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit etwas ammoniakalischem Wasser, dem etwas Ammoniumchlorid und eine Spur Phosphat zugegeben ist, ausgewaschen, in einen gewogenen Quarztiegel gebracht, über kleiner Flamme getrocknet und verkohlt. Der Quarztiegel ist hierbei zu zwei Drittel zu decken. Sobald das Filter verkohlt ist, wird mit dem vollen Teklubrenner erhitzt, bis der Niederschlag frei von Kohle hellrosafarbig ist, was nach etwa 2 bis 3 Stunden der Fall ist. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen; das Gewicht ergibt die Menge $Mn_2P_2O_7$, aus der das entsprechende Oxyd MnO oder Mn_2O_3 berechnet werden kann.

Das Filtrat vom Mangansulfidniederschlag wird in der bereits beschriebenen Weise weiter verarbeitet und CaO sowie MgO bestimmt. Diese beiden Niederschläge enthalten aber immer noch etwas Mangan, das hernach kolorimetrisch bestimmt wird, hier in Abrechnung zu bringen ist und zu der Hauptmenge des Mangans zu addieren ist.

Zürich, Mineralogisch-petrographisches Institut
der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

Eingegangen den 12. Oktober 1926.

XXVII. Einige Erfahrungen und Bemerkungen über die thermische Beeinflussung des Laueeffektes, insbesondere beim Steinsalz.

Von

Friedrich Rinne in Leipzig.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Mitteil. a. d. Institut f. Mineral. u. Petrogr. d. Univ. Leipzig, Nr. 211.)

1.

Schon sehr bald nach der Entdeckung des Laueeffektes wurde untersucht, ob die Wärmebewegung der Feinbauteilchen von Kristallen auf die Art der Lauediagramme von Einfluß sei. Es lag ja nahe, sich hier ein Analogon zur Reflexion gewöhnlichen Lichtes vorzustellen, das an glatten Ebenen sehr gut, an rauhen indes schlechter reflektiert wird, also zu vermuten, daß erhöhte Wärmebewegung wie eine Aufrauhung der das Röntgenlicht spiegelnden Netzebenen wirkt. Dabei käme in Betracht, daß Zimmertemperatur bereits etwa 300° abs. bedeutet.

Bei einer einschlägigen Untersuchung an Turmalin, und zwar einerseits bei — 193°C, andererseits bei 625°C, fand De Broglie (1) keine wesentlichen Unterschiede zwischen den zwei Aufnahmen. Hingegen stellten M. v. Laue und J. Steph. van der Lingen (2) experimentell fest, daß im Gegensatz zu den Verhältnissen bei gewöhnlicher Temperatur, bei denen deutliche Interferenzmuster der intensiven Sekundärstrahlen erzielt wurden, Glimmer bei 400°C ein stark zurücktretendes und Steinsalz bei 320°C kein Diagramm unter den von den genannten Forschern angewandten Versuchsbedingungen mehr liefert.

Studien von W. H. Bragg (3) unter Verwendung der Ionisationsmethode zeigten indes, daß bei 370° noch eine deutliche, wenn auch abgeschwächte Interferenzwirkung in Form exakter Sekundärstrahlen beim Steinsalz statt hat. Das Intensitätsverhältnis $J_{15°} : J_{370°}$ wurde wie folgt befunden: für (200) = 1,07; (400) = 1,26; (600) = 1,94, ferner für (220) = 1,20, (440) = 2,07. Die Spektren waren mittels *K*-Strahlung einer Rhodiumantikathode aufgenommen.

Seien hier auch die Untersuchungen von J. Backhurst (4) erwähnt, dessen Spektralmessungen mittels der Ionisationskammer bei Aluminium einen einschlägigen gleichmäßigen Abfall der Reflexintensitäten von (200) und (111) zwischen 18° uud 468° C und ein in abnormer Weise stattfindendes Ausklingen von (400) erkennen ließen. Die Spektren (111), (222), (333), (444), (555) bei Karborund blieben bei den Untersuchungen Backhursts bis 900° C gut meßbar, wobei 333 K_α und K_β verschiedenen Intensitätsabfall aufwiesen. Bei Graphit wurde von ihm bis über 900° hinaus eine nur geringe Intensitätsänderung bemerkt, ebenso blieben (400) und (333) des Diamant bis etwa 850° C intensitätsgleich. Bei Rubin und Sapphir wurde (1$\bar{1}$0) bis 900° C kaum geändert, (2$\bar{2}$0) zeigte einen wesentlichen Abfall, (111) mehr als (222).

Auch Borazit und Quarz sind in der in Rede stehenden Hinsicht von Interesse, wobei zu bedenken ist, daß bei 265° bzw. 575° jeweils ein Modifikationsumschlag erfolgt. In beiden Fällen ist er indes feinstrukturell nicht sehr tiefgreifend. Borazit ergab H. Haga und F. M. Jäger (5) sowie auch mir vor und nach dem Umschlag deutliche Lauediagramme, und ebenso fand ich solche bei β- und α-Quarz (6).

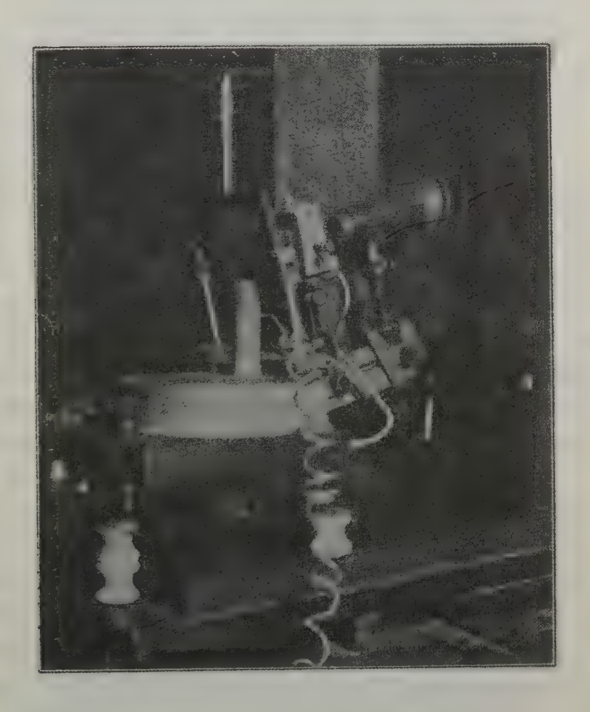
Hinsichtlich der theoretischen Seite der Angelegenheit sei besonders auf die im Literaturverzeichnis erwähnten Veröffentlichungen von Debye (8), Schrödinger (9), Darwin (10), Faxen (11) und Waller (12) verwiesen. Eine völlig einheitliche Auffassung läßt sich über den in Rede stehenden »Debyeeffekt« noch nicht gewinnen. Die Verhältnisse liegen eben hinsichtlich der theoretischen Grundlagen durchaus nicht einfach, so bezüglich der Atomverkoppelung und Einbeziehung der Quantenhypothese, des Maßes der Streustrahlung u. a. m. Ist doch auch schon die Korrespondenz zwischen Temperaturbegriff und Bewegung der Feinbauteile, etwa in einem Zinnoberkristall, in welchem die Mobilität von Hg und S wohl recht verschieden ist, sehr kompliziert. Die Bewegung der Feinbaubestandteile, wenn man also will, ihre Temperatur, ist im Falle einer Gruppierung verschiedenartiger Atome zum Kristall ungleich stark, sein Wärmegrad als ganzes also ein die Einzelumstände übergreifender Wert, was bei Gas- und Flüssigkeitsgemischen gleichfalls zutrifft, wenn auch wegen der geringeren gegenseitigen Beeinflussung der Teilchen in vereinfachter Form.

2.

Es war mir nun von Interesse, eigene experimentelle Erfahrungen, besonders an Lauediagrammen von Steinsalz zu sammeln, zumal die Möglichkeit vorlag, das Versuchsrüstzeug im Vergleich zur Laue-Lingenschen Apparatur zu verbessern und auch noch bei höheren Temperaturen zu experimentieren als sie bei den in Rede stehenden Untersuchungen

am Steinsalz bisher angewandt wurden. Das genannte Mineral ist im übrigen wegen des beträchtlichen aber doch nicht allzu großen Intervalls zwischen Zimmertemperatur und seinem Schmelzpunkt (800° C) ein günstiges Objekt, weil ein entsprechender Spielraum für eine Versuchsserie vorliegt und die für einschlägige Studien bedeutsame Amorphosierungstemperatur röntgenographisch-apparatenmäßig noch bequem erreichbar

Fig. 1.



Apparatur für Laueaufnahmen bei erhöhter Temperatur.

ist, was bei sehr hochschmelzigem Material wie Quarz und Graphit nicht zutrifft. Das Fehlen einer Umwandlung vereinfacht den Versuch an Steinsalz gleichfalls.

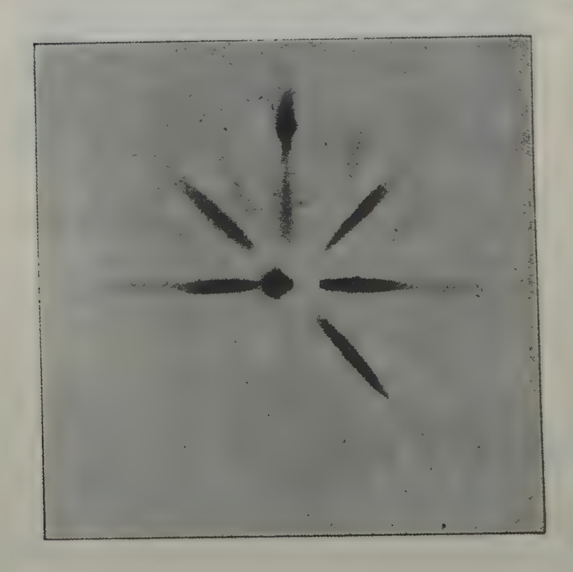
Die von mir angewandte Apparatur ist in Fig. 1 dargestellt. Die Einrichtung bestand aus einem 5 : 5 : 2 cm messenden Heizkasten aus Asbest-Marquardtmasse. Zwei Schiebefenster aus etwa 0,1 mm dickem Glase von je etwa 2 cm² Fläche, dienten zum Ein- und Austritt der Röntgenstrahlung. Aluminiumfenster erwiesen sich wegen der durch sie verursachten Interferenzflecke und -streifchen in der Umgebung des Primärstrahleinstiches als nicht so gut geeignet. Zur Temperaturmessung diente

Fig. 2.



Lauediagramm von heißgebogenem Steinsalz bei Zimmerwärme.

Fig. 3.



Lauediagramm des Präparates der Fig. 2 bei 600°.

ein durch feine Löcher im Oberteil des Ofens eingeführtes, mit seiner Lötstelle dem Präparat ganz nahe liegendes Thermoelement aus *Pt* — (*Pt*, *Rh*). Die Präparate wurden mittels Marquardtmasse auf einem Träger aus Metall oder Steingut befestigt. Die Kassette hatte einen Abstand von 7,5 cm vom Präparat. Um sie und ihren Inhalt vor allzu großer Wärme zu schützen, wurde vor ihr ein Vorhang von Fließpapier angebracht, der ständig mit Wasser berieselt wurde. Das Anheizen geschah langsam, nämlich in 1—2 Stunden. Die Aufnahmezeit währte jeweils 1 Stunde. Verwandt wurde eine Lilienfeldröhre mit *Wo*-Antikathode, gelegentlich eine solche aus *Mo*. Minimalwellenlänge der *Wo*-Strahlung 0,16 Å. Im allgemeinen wurde ein der photographischen Glasplatte anliegender Gehlerverstärker benutzt.

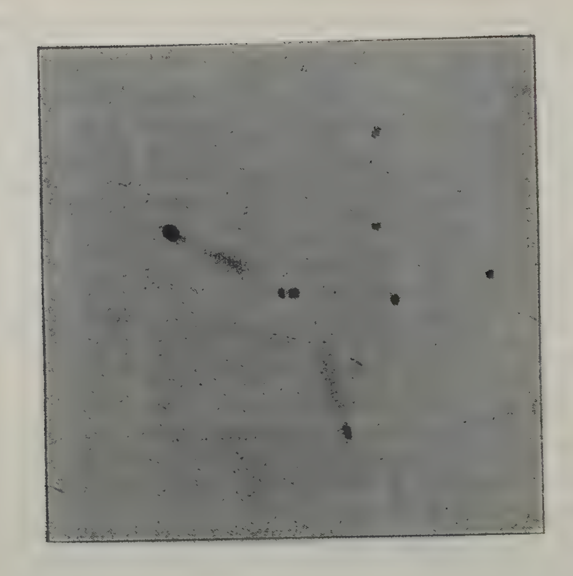
Über folgende Versuche sei hier berichtet.

a) Als Vorprobe diente ein heißgebogenes Steinsalzstäbchen, das bei gewöhnlicher Temperatur ein schönes Asterismusdiagramm allgemeiner Lage lieferte, mit Heraushebung zweier Punkte in einem Strahl, die zufällig nicht deformierten Teilen zuzuschreiben sind. Aufnahmen bei 300°, 400°, 500° und 600° änderten das Diagramm nur im Sinne eines leichten Abklingens einiger Interferenzbänder. Als Beleg dafür mögen Fig. 2 (Zimmertemperatur) und Fig. 3 (600°) dienen. Damit war also erwiesen, daß der Interferenzeffekt am Steinsalz sich auch noch bei stark erhöhter Temperatur in kräftiger und regelmäßiger Weise vollzieht.

Eine interessante Wandlung setzte bei 700° ein: es machte sich nach einstündigem Erhitzen bei diesem Wärmegrad eine Rekristallisation des Steinsalzes geltend; das betreffende Lauediagramm zeigte nun scharfe, getrennte Interferenzflecke. Der Asterismus war bis auf einige vom Primärpunkte ausstrahlende Streifen verschwunden (Fig. 4).

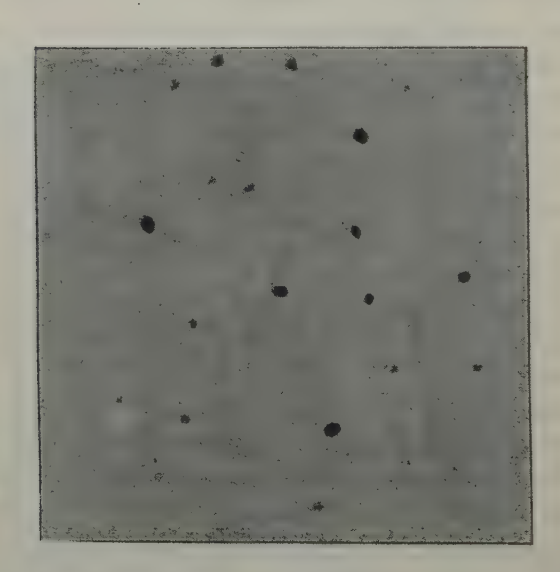
Mit dieser 700°-Aufnahme kann nun im Interesse der Verfolgung des Temperatureffektes die Aufnahme des rekristallisierten, bis auf Zimmertemperatur abgekühlten Steinsalzpräparates verglichen werden. Dazu diene Fig. 5, aus der man erkennt, daß starke Punkte beiden Aufnahmen gemeinsam sind, schwächere indes nur in dem Lauediagramm auftreten, das bei dem niederen Wärmegrade aufgenommen ist. Der an sich nicht mehr bedeutende Asterismus ist im Diagramm der hohen Temperatur kräftiger ausgeprägt als in dem der Zimmerwärme. Es fällt das auch bei anderen zu besprechenden Aufnahmen auf. Möglicherweise ist die Erscheinung auf leichte Krümmungen zurückzuführen, die zufolge ein wenig ungleichmäßiger hoher Temperatur im Präparat sich einstellen. Vielleicht auch hängt Asterismus mit Umständen zusammen, welche H. Faxen (11) bei Erwägungen über Streustrahlungen erörtert.

Fig. 4.



Lauediagramm des Präparates der Fig. 2 bei 700°.

Fig. 5.



Lauediagramm des Präparates der Fig. 4 bei Zimmerwärme.

b) Bei folgenden Versuchen wurden kristallographisch orientierte Platten benutzt und deren Interferenzmuster zahlenmäßig ausgewertet. Dabei erschien es nützlich, die Präparate zum Teil schief zu durchleuchten, so daß beispielsweise bei einem Spaltstück nach {001} die Reflexe von (100) oder (010), sowie solche von Rhombendodekaederflächen nicht im Primärstrahl verborgen blieben.

α) Zunächst wurde indes ein Spaltstück (001) von Steinsalz in Richtung [001] durchstrahlt, so daß also Reflexe von Würfel, Rhombendodekaeder und anderen, normal auf (001) einschneidenden Netzebenen fortfielen. Die Tabelle 1 zeigt die Intensität der durch die Indizes ge-

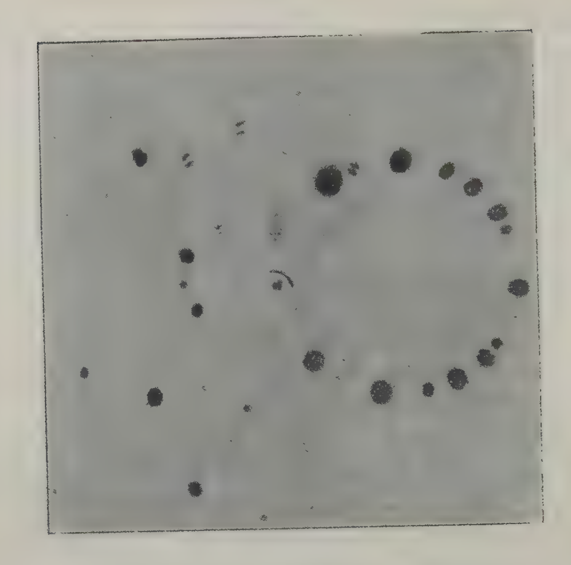
Tabelle 1 [1]).
Laueaufnahme von Steinsalz nach (100) bei Zimmertemperatur und bei 700°—730° (+).

Intensität	Index	Ordnung	Beobachteter Glanzwinkel	Wirksame Wellenlängen	Interferenzpunkte bei 700—730°	Interferenzpunkte bei 700—730°
Sehr stark	5 3 1	1, 2	9°44′	0,322; 0,161	+	100%
Stark	4 1 0	2, 4	14° 2′	0,331; 0,166	—	
	4 1 1	2	13 38	0,313	—	33%
	5 1 1	1,2	11 6	0,417; 0,209	+	
Mittelstark	3 2 1	2,4	15°30′	0,402; 0,201	—	
	3 3 1	1, 2, 3	13 16	0,593; 0,296; 0,198	—	0%
	4 2 1	2	12 37	0,268	—	
	5 5 1	1	8 3	0,221	—	
	7 1 1	1	8 3	0,221	—	
Schwach	4 3 1	2	11°18′	0,216	—	
	5 1 0	2	11 18	0,216	—	0%
	7 3 1	1	7 29	0,191	—	

kennzeichneten Netzebenen, ferner die Reflexordnungen, die beobachteten Glanzwinkel und die wirksamen Wellenlängen. Die bei 700—730° erhaltenen Interferenzflecke sind durch + gekennzeichnet. Es blieben dann von den zwölf beobachteten Sekundärstrahleinstichen zwei, ein sehr starker (531) und ein starker (511). Die übrigen haben an Intensität der Art eingebüßt, daß sie unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine Schwärzung lieferten. Immerhin sind also trotz der sehr hohen Temperatur bei gewöhnlichen Wärmeverhältnissen kräftig wirksame Sekundärstrahlen zum Teil noch intensiv genug zur Beeinflussung der photographischen Schicht geblieben.

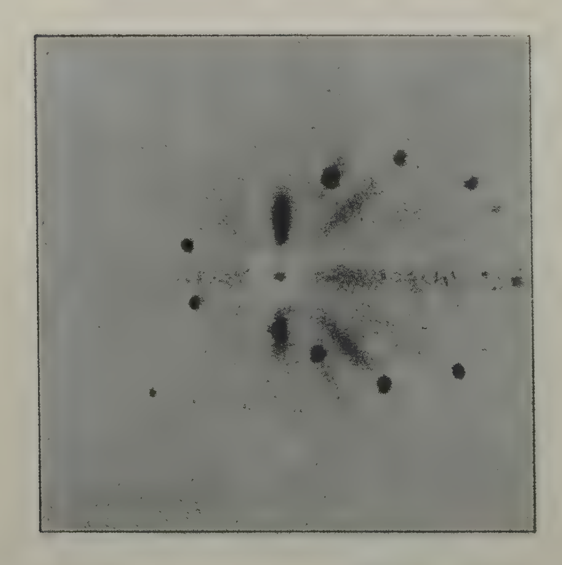
1) Die Zahlen der Indizes sind in den Tabellen gleichmäßig umgestellt.

Fig. 6.



Lauediagramm einer Steinsalzplatte nach (100), 12° 6′ um [001] gedreht, bei Zimmerwärme.

Fig. 7.



Lauediagramm des Präparates der Fig. 6 bei etwa 75

β) Näher auf die Verhältnisse wurde bei dem folgenden Experiment eingegangen. Es handelte sich um eine (100)-Steinsalzplatte, die schief, und zwar nach einer Drehung von 12° 6′ um [001] durchleuchtet wurde. Fig. 6 gibt den Effekt bei Zimmertemperatur und Fig. 7 den bei 740—760° C wieder. Man erkennt, daß bei der hohen Temperatur noch zahlreiche, wirksame Sekundärstrahlen vorhanden sind. Auf das Verstärken der Asterismuserscheinung durch Erhitzen ist schon bei Fig. 4 aufmerksam gemacht. Als nähere zahlenmäßige Erläuterung der Figuren 6 und 7 möge die Tabelle 2 dienen. Man ersieht aus ihr, daß von den sehr starken Reflexen 100%, ebenso von den starken die volle Zahl trotz der Glühtemperatur des Steinsalzes wirksam blieben, von den mittelstarken 71%, von den schwachen 33% und von den sehr schwachen nur 6%.

Tabelle 2.

Laueaufnahme von Steinsalz schief zu (100) bei Zimmertemperatur und bei etwa 750° (Größe der Schiefe: 12° 6′ Drehung um [001]).

Intensität	Index	Ordnung	Beobachteter Glanzwinkel	Wirksame Wellenlängen	Interferenzpunkte bei 750°	Interferenzpunkte bei 750°
Sehr stark	1 1 0	2, 4, 6	9° 6′	0,629; 0,315; 0,210	+	
	1 1 0	2, 4, 6	7 42	0,533; 0,267; 0,178	+	
	2 1 0	2, 4	10 28	0,457; 0,229	+	100%
	2 1 0	2	6 12	0,272	+	
	2 1 0	2	4 26	0,195	+	
	2 2 1	2	8 37	0,281	+	
Stark	1 0 0	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14	12° 6′	1,180; 0,590; 0,393; 0,295; 0,236; 0,170; 0,197	+	
	2 1 0	2, 4, 6	11 11	0,488; 0,244; 0,163	+	
	2 2 1	2, 4	9 53	0,322; 0,161	+	100%
	3 1 0	2, 4	11 48	0,364; 0,182	+	
	3 1 0	2, 4	11 11	0,345; 0,173	+	
	3 1 1	1, 2, 3, 4	11 18	0,665; 0,333; 0,222; 0,166	+	
	3 1 1	1	5 8	0,302	+	
	3 1 1	1	4 35	0,271	+	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Intensität	Index	Ordnung	Beobachteter Glanzwinkel	Wirksame Wellenlängen	Interferenzpunkte bei 750°	Interferenzpunkte bei 750°
Mittelstark	2 1 1	2, 4	11°	0,438; 0,219	+	
	3 2 0	2	10 28	0,284	+	
	3 2 0	2	9 26	0,256	+	
	3 2 1	2	8 8	0,213	—	71%
	4 1 0	2	11 33	0,273	—	
	5 1 1	1	8 27	0,318	+	
	5 1 1	1	6 45	0,255	+	
Schwach	3 1 0	2	5° 8′	0,159	+	
	3 1 1	1, 2, 3, 4	12 42	0,746; 0,373; 0,249; 0,187	—	
	3 2 0	2	7 25	0,202	—	
	3 2 1	2	6 30	0,170	—	
	4 1 0	2	11 59	0,283	—	
	4 1 0	2	11 48	0,279	—	33%
	4 1 1	2, 4	14 26	0,331; 0,166	—	
	4 1 1	2	10 21	0,238	—	
	4 1 1	2	8 24	0,194	—	
	3 3 1	1	4 17	0,193	+	
	5 1 1	1, 2	11 25	0,428; 0,214	+	
	7 1 1	1	9 47	0,268	+	
Sehr schwach	2 1 1	2, 4	11°33′	0,460; 0,230	+	
	3 2 0	2	5 52	0,160	—	
	4 1 0	2	13 20	0,315	—	
	4 2 1	2, 4	16 17	0,344; 0,172	—	
	4 2 1	2	11 55	0,254	—	
	4 3 1	2, 4	17 9	0,326; 0,163	—	
	5 3 1	1, 2	14 26	0,474; 0,237	—	
	5 5 1	1, 2	15 27	0,420; 0,210	—	
	7 1 1	1	7 50	0,215	—	
	5 5 3	1	11 51	0,301	—	6%
	7 3 1	1	12 18	0,312	—	
	7 3 1	1	10 38	0,271	—	
	7 3 1	1	9 26	0,240	—	
	7 3 1	1	9 13	0,235	—	
	7 3 3	1	9 6	0,228	—	
	7 5 1	1, 2	15 37	0,350; 0,175	—	
	7 5 1	1	13 40	0,307	—	
	7 5 1	1	12 18	0,277	—	

γ) Es schloß sich ein Versuch an unter Benutzung einer Steinsalzplatte nach (110), die nur um 2° um die Richtung [1$\bar{1}$0] gedreht wurde. Die Tabelle 3 erläutert sich nun selbst.

Tabelle 3.

Laueaufnahme von Steinsalz nach (110) bei Zimmertemperatur und 750° (+) mit geringer Schiefe durch Drehung um 2° um Richtung [1$\bar{1}$0].

Intensität	Index	Ordnung	Beobachteter Glanzwinkel	Wirksame Wellenlängen	Interferenzpunkte bei 750°	Interferenzpunkte bei 750°
Sehr stark	1 0 0	2	1°59′	0,196	+	100%
	1 1 1	1	2 39	0,300	+	
Stark	2 2 1	2, 4	12°25′	0,403; 0,202	+	67%
	2 2 1	2, 4	10 7	0,330; 0,165	+	
	3 1 0	2	10 10	0,314	+	
	3 1 0	2	9 30	0,294	+	
	3 2 0	2, 4	12 18	0,333; 0,167	+	
	3 2 0	2	9 16	0,251	—	
	3 2 1	2, 4	12 29	0,325; 0,163	—	
	3 2 1	2	11 11	0,292	+	
	3 2 1	2	9 13	0,241	—	
Mittelstark	3 2 1	2	9°40′	0,253	—	13%
	3 2 1	2	8 8	0,213	—	
	3 2 1	2	7 27	0,195	—	
	3 2 2	2	11 59	0,283	—	
	3 2 2	2	9 26	0,224	—	
	3 2 2	2	9 20	0,221	—	
	5 3 1	1, 2	10 10	0,346; 0,173	+	
	5 3 3	1, 2	12 3	0,358; 0,179	—	
Schwach	3 2 1	2, 4	13° 5′	0,341; 0,171	—	10%
	3 2 1	2	11 15	0,293	—	
	3 2 2	2	6 57	0,165	—	
	4 1 0	2	11 55	0,282	—	
	4 1 0	2	11 18	0,268	—	
	4 2 1	2	11 11	0,238	—	
	3 3 2	2	10 56	0,228	—	
	5 3 1	1, 2	11 44	0,387; 0,194	+	
	5 3 3	1	9 23	0,280	—	
	5 5 3	1	9 36	0,244	—	
Sehr schwach	2 1 0	2, 4, 6	14°26′	0,627; 0,313; 0,209	—	0%
	2 1 0	2, 4, 6, 8	15 27	0,671; 0,336; 0,224; 0,168	—	
	2 1 1	2, 4, 6	16 17	0,644; 0,322; 0,161	—	
	4 1 0	2	7 6	0,169	—	
	4 1 0	2	6 30	0,155	—	
	4 2 1	2	9 50	0,210	—	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Intensität	Index	Ordnung	Beobachteter Glanzwinkel	Wirksame Wellenlängen	Interferenzpunkte bei 750°	Interferenzpunkte bei 750°
Sehr schwach	3 3 2	2	8 37	0,180	—	
	3 3 2	2	7 42	0,161	—	
	4 3 0	2	9 6	0,178	—	
	4 3 1	2	14 18	0,272	—	
	5 1 0	2	10 21	0,198	—	
	5 1 1	1, 2	12 33	0,471; 0,236	—	
	4 3 2	2	14 18	0,258	—	
	5 3 1	1, 2	14 5	0,464; 0,232	—	
	5 3 1	1, 2	11	0,363; 0,182	—	0%
	5 3 3	1, 2	14 10	0,420; 0,210	—	
	7 1 1	1	8 11	0,224	—	
	5 5 3	1, 2	12 49	0,325; 0,163	—	
	5 5 3	1	10 28	0,266	—	
	5 5 3	1	7 21	0,186	—	
	7 3 1	1	8 17	0,211	—	
	7 3 1	1	7 6	0,181	—	
	7 5 1	1	10 38	0,240	—	
	7 5 1	1	10 7	0,228	—	
	7 5 3	1	10 45	0,229	—	

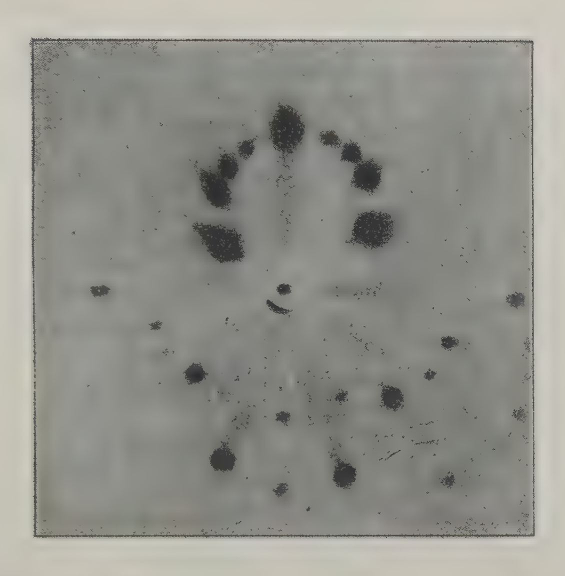
δ) Weiter sei noch ein Versuch durch die zu vergleichenden Fig. 8 (Zimmertemperatur) und 9 (750—770°) sowie durch die Tabelle 4 gekennzeichnet; er bezieht sich auf eine (110)-Steinsalzplatte, die $8\frac{1}{4}°$ um die Richtung [$1\bar{1}0$] gedreht wurde.

Tabelle 4.

Laueaufnahme von Steinsalz schief zu (110) bei Zimmertemperatur und bei 750° (+). (Größe der Schiefe: 8°14′ Drehung um die Richtung [$1\bar{1}0$].)

Intensität	Index	Ordnung	Beobachteter Glanzwinkel	Wirksame Wellenlängen	Interferenzpunkte bei 750°	Interferenzpunkte bei 750°
Sehr stark	1 0 0	2, 4, 6, 8, 10	8°14′	0,806; 0,403; 0,269; 0,201; 0,161	+	
	1 1 1	1, 2, 3	5 31	0,625; 0,312; 0,208	+	
	1 1 1	1, 2	4 1	0,455; 0,228	+	100%
	2 1 0	2, 4	10 7	0,442; 0,221	+	
	2 1 0	2, 4	9 36	0,420; 0,210	+	
	2 1 1	2	7 18	0,292	+	
	2 1 1	2	6 6	0,244	+	
	2 2 1	2	8 1	0,262	+	

Fig. 8.



Lauediagramm einer Steinsalzplatte nach (110), 8° 14′ um [1$\bar{1}$0] gedreht, bei Zimmerwärme.

Fig. 9.



Lauediagramm des Präparates der Fig. 8 bei 750—770°.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Intensität	Index	Ordnung	Beobachteter Glanzwinkel	Wirksame Wellenlängen	Interferenzpunkte bei 750°	Interferenzpunkte bei 750°
Stark	2 2 1	2	6° 36′	0,216	+	
	3 1 1	1, 2	7 50	0,463; 0,232	+	
	3 1 1	1, 2	7 6	0,419; 0,210	+	
	3 2 0	2, 4	11 44	0,317; 0,159	+	100%
	3 2 0	2	9 43	0,263	+	
	3 2 1	2, 4	13 29	0,351; 0,176	+	
	3 2 1	2	9	0,235	+	
Mittelstark	2 1 1	2, 4	11° 18′	0,450; 0,225	+	
	5 1 1	1	8 8	0,306	+	
	5 1 1	1	7 36	0,287	+	100%
	5 1 1	1	6 48	0,256	+	
Schwach	2 1 1	2, 4, 6	13° 20′	0,530; 0,265; 0,177	—	
	3 2 1	2	11 18	0,295	—	
	3 2 1	2	7 9	0,187	—	
	3 2 2	2, 4	14 10	0,334; 0,167	—	
	4 1 1	2	10 21	0,238	—	
	3 3 1	1, 2, 3	12 42	0,568; 0,284; 0,189	—	17%
	3 3 1	1, 2, 3	11 21	0,508; 0,254; 0,169	—	
	5 3 1	1, 2	12 42	0,418; 0,209	+	
	5 3 1	1, 2	10 28	0,346; 0,173	—	
	5 3 1	1	6 27	0,214	—	
	5 3 3	1	7 12	0,215	—	
	5 5 3	1	8 46	0,223	+	
Sehr schwach	3 2 0	2, 4	14° 56′	0,402; 0,201	—	
	3 2 0	2, 4	13 53	0,375; 0,188	—	
	3 3 2	2	14 10	0,294	—	
	4 3 0	2	8 30	0,166	—	
	4 3 1	2	10 7	0,194	—	
	4 3 2	2	13 45	0,248	—	
	4 3 2	2	11 3	0,200	—	
	4 3 3	2	11 36	0,194	—	
	5 3 1	1	5 31	0,183	—	
	7 3 1	1, 2	12 42	0,322; 0,161	—	0%
	7 3 1	1	12 18	0,312	—	
	7 5 1	1	11 36	0,261	—	
	7 5 1	1	10 56	0,247	—	
	7 5 1	1	10 31	0,237	—	
	7 5 1	1	8 56	0,202	—	
	7 5 3	1	13 20	0,282	—	
	7 5 3	1	12 18	0,262	—	
	7 5 5	1	12 42	0,249	—	

ε) Schließlich wurde eine Steinsalzplatte nach (111) bei Zimmerwärme und 750° studiert. Die Durchleuchtungsrichtung wich nur sehr wenig von [111] ab. Tabelle 5 gibt die nähere Erklärung.

Tabelle 5.

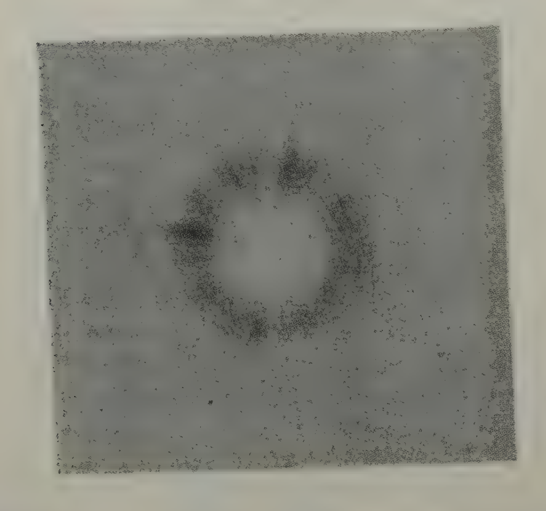
Laueaufnahme von Steinsalz nach (111) mit ganz geringer Schiefe, bei Zimmertemperatur und bei 750° (+).

Intensität	Index	Ordnung	Beobachteter Glanzwinkel	Wirksame Wellenlängen	Interferenzpunkte bei 750°	Interferenzpunkte bei 750°
Sehr stark	1 1 0	2	3°15′	0,226	+	
	1 1 0	2	2 20	0,162	+	
	2 2 1	2, 4	11	0,358; 0,179	+	
	2 2 1	2	9 19	0,304	+	
	2 2 1	2	7 42	0,251	+	100%
	3 1 1	1, 2, 3, 4	12 7	0,712; 0,356; 0,237; 0,178	+	
	3 2 0	2	8 38	0,234	+	
Stark	3 1 1	1, 2, 3	10°	0,589; 0,295; 0,196	+	
	3 1 1	1, 2	6 36	0,390; 0,195	+	80%
	3 2 0	2, 4	12 3	0,326; 0,163	+	
	3 2 0	2	10 28	0,284	+	
	3 2 0	2	10 28	0,284	—	
Mittelstark	2 1 0	2, 4, 6	11°53′	0,520; 0,260; 0,173	+	
	3 2 0	2	7 50	0,213	+	
	3 3 1	1, 2	7 55	0,356; 0,178	+	83%
	3 3 1	1	5 52	0,264	+	
	3 3 1	1	5 28	0,246	+	
	3 3 1	1	4 17	0,193	—	
Schwach	2 1 0	2, 4, 6	11°	0,480; 0,240; 0,160	—	
	3 2 0	2	6 36	0,179	—	
	3 2 2	2	10 35	0,251	—	
	3 3 1	1, 2	10 28	0,469; 0,235	+	
	3 3 1	1, 2	9 43	0,436; 0,218	+	30%
	4 2 1	2	9 53	0,211	—	
	3 3 2	2	13 37	0,283	—	
	5 3 1	1	8 17	0,274	—	
	5 3 1	1	7 25	0,246	—	
	5 3 1	1	6 27	0,214	+	

Tabelle 5 (Fortsetzung).

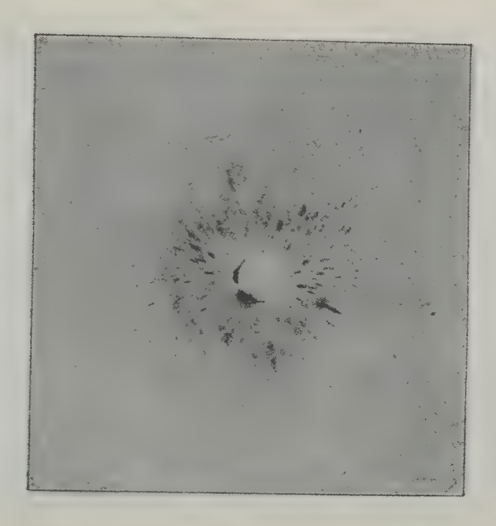
Intensität	Index	Ordnung	Beobachteter Glanzwinkel	Wirksame Wellenlängen	Interferenzpunkte bei 750°	Interferenzpunkte bei 750°
Sehr schwach	2 1 0	2, 4, 6, 8,	16°	0,694; 0,347; 0,231; 0,174	—	
	2 2 1	2, 4	13 45′	0,446; 0,223	—	
	2 2 1	2, 4	13 5	0,425; 0,213	—	
	3 1 1	1, 2, 3	9 44	0,574; 0,287; 0,191	—	
	3 2 0	2	5 52	0,160	—	
	3 2 2	2	7 12	0,171	—	
	4 1 1	2	11 55	0,274	—	
	4 2 1	2	9 13	0,197	—	
	4 2 1	2	7 50	0,167	—	
	3 3 2	2	12 49	0,266	—	
	3 3 2	2	10 38	0,221	—	
	4 3 1	2	13 40	0,261	—	0%
	4 3 1	2	10 42	0,205	—	
	5 3 1	1	5	0,166	—	
	5 3 3	1	7 46	0,232	—	
	5 5 1	1	7 42	0,212	—	
	5 5 1	1	6 42	0,184	—	
	5 5 3	1, 2	12 42	0,322; 0,161	—	
	5 5 3	1	11 33	0,294	—	
	5 5 3	1	10 10	0,258	—	
	5 5 3	1	9 30	0,242	—	
	7 3 1	1, 2	14 30	0,366; 0,183	—	
	7 3 1	1	9 13	0,234	—	
	7 5 1	1	12 18	0,276	—	

Fig. 10.



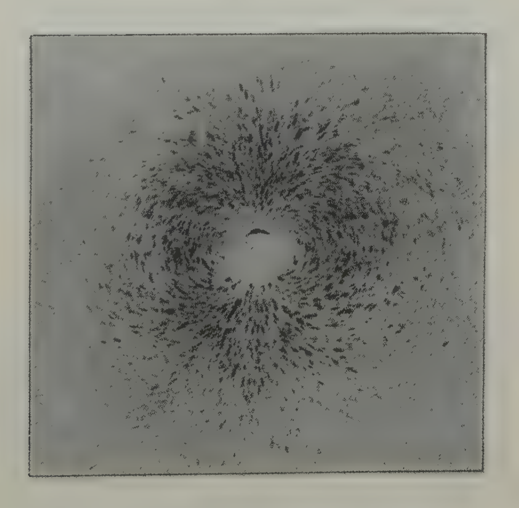
Lauediagramm von gepreßtem Steinsalzpulver bei Zimmerwärme.

Fig. 11.



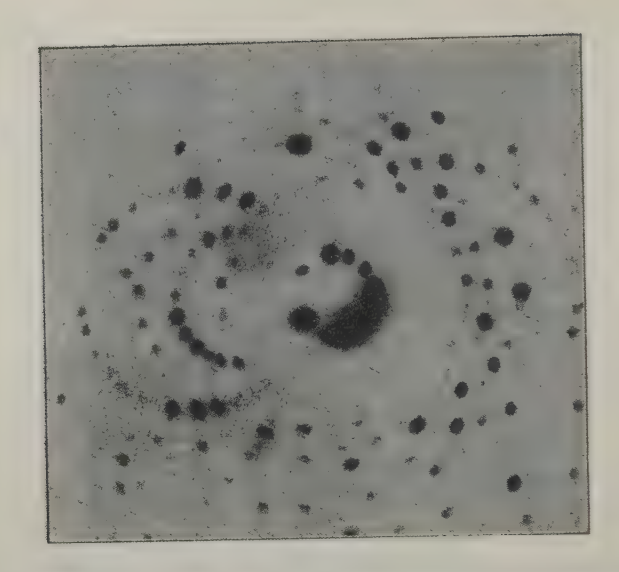
Präparat der Fig. 10 nach einem Tempern von 3 Stunden bei 550° und 3 Stunden bei 700°, einstündige Aufnahme bei 700—725°.

Fig. 12.



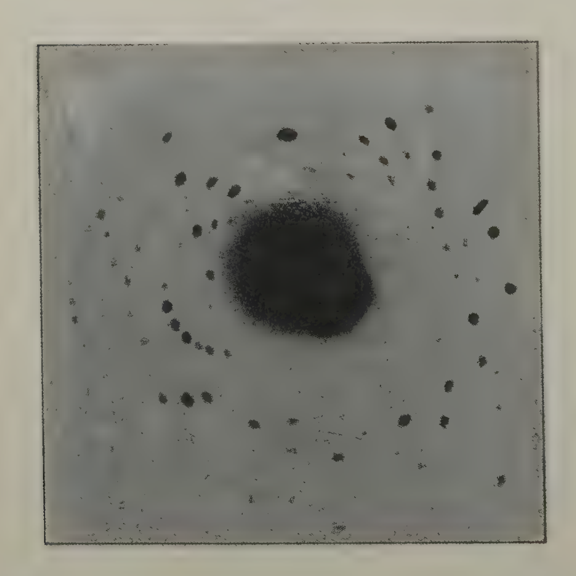
Präparat der Fig. 11 bei Zimmerwärme.

Fig. 13.



Lauediagramm von Topas nach (001), etwas schief, bei Zimmerwärme.

Fig. 14.



Präparat der Fig. 13 bei 725°.

Im übrigen erwies sich noch ein Experiment unter Anwendung von zusammengepreßtem Steinsalzpulver als lehrhaft. Es ergab im Lauediagramm bei gewöhnlicher Temperatur außer dem Einstich des Primärstrahles nur eine diffuse Schwärzung im zentralen Teile des Bildes (Fig. 10). Nach einem Tempern von 3 Stunden bei 550° und weiterhin von 3 Stunden bei 700° wurde bei 700—725° in einer Stunde das Bild der Fig. 11 erhalten. Es erweist, wie schon der Präparatenanblick, daß Sammelkristallisation stattgefunden hat. Nach der Abkühlung auf Zimmerwärme wurde das Bild der Fig. 12 erzielt, in welchem man eine deutlich kräftigere röntgenographische Wirkung erkennt als in Fig. 11.

In allen diesen Fällen zeigte sich somit, daß Steinsalz auch bei Glühtemperaturen von 30—80° unter seinem Schmelzpunkt noch sehr deutliche Lauediagramme liefert. Gegenüber den Verhältnissen bei Zimmerwärme sind die sehr schwachen Sekundärstrahlen ganz oder fast ganz ausgeblieben, die schwachen und mittelstarken zum kleineren Teil, die starken und sehr starken sind fast sämtlich erhalten. Allgemeine Beziehungen der Intensitäten zu Wellenlängen und Glanzwinkel ließen sich mit Sicherheit nicht erkennen. Ganz] ähnlich waren Ergebnisse an Sylvin. Natriumsalpeter (Schmelzpunkt 310°) ergab bei 300° C zwar eine Abschwächung der Strahlungsintensität indes ein noch sehr deutliches Lauediagramm[1]). Ebenso zeigte Antimonglanz (Schmelzpunkt 555° C) auf (010) bei 450° C deutliche Lauewirkung. Zwei Topasaufnahmen, eine bei Zimmertemperatur angestellt (Fig. 13), eine bei 725° C aufgenommen (Fig. 14) unterscheiden sich nur durch das Fehlen der sehr schwachen Interferenzpunkte letzterer. Daß Kalium bei Zimmerwärme, also nur etwa 40° unter seinem Schmelzpunkt röntgenographisch deutlich kristallin reagiert, habe ich schon früher erwiesen (6).

Herrn Dr. H. Hentschel danke ich bestens für seine Mitarbeit, der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und dem Kalisyndikat für auch bei dieser Untersuchung benutzte Mittel.

Literatur.

Experimentelle Arbeiten.

1. De Broglie, Le Radium, **10**, 186 (1913).
2. M. v. Laue und J. Steph. van der Lingen, Phys. Zeitschr. **15**, 75 (1914).
3. W. H. Bragg, Phil. Mag. (6) **27**, 881 (1914).
4. J. Backhurst, Proc. Royal Soc. **102**, 340 (1922).
5. H. Haga und F. W. Jäger, Akad. Wetensch. Amsterdam 1914, 792.

1) Bei einem von mir (Zeitschr. f. Krist. **59**, 239) erwähnten Versuch bei 280° am Natriumnitrat, der keinen Laueeffekt lieferte, ergab sich nachträglich als Ursache dieses negativen Ergebnisses eine Präparatverrutschung im Ofen.

6. F. Rinne, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **96**, 343 (1916), s. auch Zeitschr. f. Krist. **59**, 230.
7. G. E. M. Jauncey, Phys. Rev. **20**, 421 (1922).

Theoretische Arbeiten.

8. P. Debye, Verh. deutsch. Phys. Ges. **15**, 678, 738, 857 (1913) und Ann. d. Phys. **43**, 49 (1914).
9. E. Schrödinger, Phys. Zeitschr. **15**, 79 und 497 (1914).
10. C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 315 (1914).
11. H. Faxen, Ann. d. Phys. **54**, 615 (1918), Zeitschr. f. Physik **17**, 266 (1923).
12. J. Waller, Zeitschr. f. Phys. **17**, 398 (1923).

Eingegangen den 21. Oktober 1926.

XXVIII. Über die Kristallstruktur von Hausmannit ($MnMn_2O_4$).

Von

G. Aminoff in Stockholm.

In der Absicht, die Atomanordnung des Hausmannits zu bestimmen, hat Verfasser Dreh- und Pulverphotogramme von diesem Mineral hergestellt und berechnet. Die Resultate der Strukturbestimmung werden unten mitgeteilt.

Material.

Es wurden kleine pyramidale Hausmannitkristalle von Långban verwendet, die an Baryt angewachsen waren. Sie sind von G. Flink[1]) beschrieben worden. Für die Drehphotogramme wurde ein Kristall ausgesucht, der beinahe vollständig frei von Zwillingslamellen war.

Photogramme.

Sowohl Pulver- als Drehphotogramme wurden mit Antikathode aus Eisen ($Fe_\alpha = 1{,}934$ Å) aufgenommen. Das Pulverphotogramm wurde in einer Kamera mit einem Durchmesser von 80 mm exponiert. Das Präparat war an einem Kokonfaden befestigt. Die Kamera ist mit *NaCl* kalibriert worden. Drehphotogramme wurden um drei verschiedene Achsen, und zwar (gewöhnliche Aufstellung von Hausmannit, z. B. Dana) um [001], [010] und [110] aufgenommen. Bei der Orientierung des Kristalls in der Drehkamera wurde die schon früher vom Verfasser[2]) beschriebene Anordnung angewandt.

Bestimmung der Gitterdimensionen.

An dem Drehphotogramm um [001] waren drei Reflexschichten sichtbar. Die Messungen ergaben:

Reflexschicht	I	9,42 Å
	II	9,42 Å
	III	9,38 Å
Mittel:		$c = 9{,}41$ Å

1) Stockholm, Arkiv för kemi, mineralogi o. s. v. **3**, Nr. 35, Fig. 132 und 133.
2) Stockholm, Geol. För. Förh. **48**, 38 (1926).

An dem Drehphotogramm um [010] waren zwei Reflexschichten sichtbar. Die Messungen ergaben:

Reflexschicht	I	8,14 Å
	II	8,08 Å
Mittel:	$a_1 =$	8,11 Å

An dem Drehphotogramm um [110] endlich war nur eine Reflexschicht meßbar. Es wurde berechnet:

$$a_2 = 5{,}76 \text{ Å}.$$

Man bemerkt zuerst, daß $5{,}76\sqrt{2} = 8{,}15$ ist. Wie es sich bei der Indizierung der Reflexe später zeigte (vgl. unten), ist der Elementarkörper, dessen Basis von $a_1 = 8{,}11$ Å begrenzt ist, flächenzentriert. Man kann daher bei der folgenden Diskussion mit einem kleineren, raumzentrierten Parallelepiped rechnen, dessen Basiskante gleich $a_1\sqrt{2}$, d. h 5,76 ($= a_2$) ist.

Genauere Werte der Gitterdimensionen wurden aus dem Pulverphotogramm berechnet. Dasselbe wurde mit Hilfe von einer aus den oben angegebenen Werten approximativ richtigen quadratischen Form beziffert.

Die quadratische Form eines tetragonalen Gitters lautet:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{4a^2}(H^2 + K^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2}L^2. \quad (1)$$

Es wurde aus dem Pulverphotogramm berechnet:

$$\text{raumzentrierter El.K. } \frac{\lambda^2}{4a_2^2} = 0{,}0282_5;\ a_2 = 5{,}75 \text{ Å},$$

$$\text{flächenzentrierter El.K. } \frac{\lambda^2}{4a_1^2} = 0{,}0141_2;\ a_1 = 8{,}14 \text{ Å},$$

$$\frac{\lambda^2}{4c_2} = 0{,}0105_3;\ c = 9{,}42 \text{ Å}.$$

Das Achsenverhältnis des flächenzentrierten Elementarkörpers ist

$$c : a = 1{,}158.$$

Für den raumzentrierten Elementarkörper wird

$$c : a = 1{,}638 \text{ berechnet.}$$

In Goldschmidts Winkeltabellen wird für Hausmannit $c = 1{,}155$ angegeben, was mit dem röntgenographisch gefundenen Wert gut übereinstimmt. Die gewöhnliche Aufstellung des Minerals entspricht also dem flächenzentrierten Gitter. Die Pinakoide des kleineren, raumzentrierten Elementarkörpers entsprechen (110), bzw. $(1\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$, $(\bar{1}\bar{1}0)$ und (001) in der gewöhnlichen Aufstellung. Bei der folgenden Diskussion wird,

wenn nichts anderes bemerkt worden ist, mit dem kleineren, raumzentrierten Elementarkörper gerechnet, dessen Kanten also 5,75 Å und 9,42 Å sind.

Anzahl Moleküle in dem Elementarkörper.

Aus der Identität

$$a^2 \sqrt{c} \cdot \text{Dichte} = N\,(Mn_3\,O_4) \cdot 1{,}65$$

wird, wenn die Dichte = 4,8 gesetzt ist,

$$N = 3{,}96$$

berechnet. Der raumzentrierte Elementarkörper enthält demnach vier Moleküle Mn_3O_4, der flächenzentrierte acht Moleküle.

Indizierung der Photogramme.

Alle Photogramme wurden sowohl für das Parallelepiped mit $a = 8{,}14$ als für das Parallelepiped mit $a = 8{,}14\,\sqrt{2}$ beziffert. Im ersten Fall treten keine Reflexe auf, die von Flächen mit »gemischten« Indizes

Tabelle 1.

Linie $n:o$	Schwärung	mm	$\sin^2$ obs.	$\sin^2$ ber.	HKL
1	schw +	31,7	0,039	0,039	1 0 1
2	m	51,0	0,098	0,099	1 1 2
3	schw	54,7	0,113	0,113	2 0 0
4	st	57,2	0,123	0,123	1 0 3
5	st	63,9	0,152	0,151	2 1 1
6	m	67,4	0,169	0,168	0 0 4
7	m	79,2	0,226	0,226	2 2 0
8	schw —	89,4	0,282	0,281	2 0 4
9	m	91,0	0,292	0,291	1 0 5
10	schw	96,7	0,324	0,325	3 1 2
11	schw	100,8	0,348	0,349	3 0 3
12	m	105,8	0,377	0,377	3 2 1
13	st	108,5	0,394	0,394	2 2 4
14	m	117,9	0,452	0,452	4 0 0
15	schw —	128,3	0,518	0,517	3 0 5
16	schw +	137,5	0,574	0,575	4 1 3
17	schw +	144,9	0,619	0,620	4 0 4
18	schw	151,3	0,654	0,657	1 2 7
19	schw	153,5	0,668	0,674	0 0 8
20	m	166,2	0,745	0,743	4 1 5
21	m	177,7	0,820[1]	0,829	5 2 1

1) Korrektion hier unsicher.

herrühren. Der Elementarkörper mit $c = 9{,}42$ Å und $a = 8{,}14$ Å ist also flächenzentriert. In den Tabellen ist nur die Indizierung mit dem kleineren, raumzentrierten Elementarkörper angeführt.

β-Linien kommen nicht vor, was offenbar damit zusammenhängt, daß Mn_3O_4 die β-Strahlung des Eisens absorbiert.

Tabelle 2.

Drehphotogramm I (um [001]).

		m	m	st	schw	st	
Äquator:	$L = 0$	200	220	400	420	440	
		schw	m +	m	schw —	schw	m
Schichtlinie I:	$L = 1$	101	211	321	411	501	521
		m +	schw	m	schw —	schw +	m
Schichtlinie II:	$L = 2$	112	202	312	332	422	512
		st	m	schw —	m +	st	
Schichtlinie III:	$L = 3$	103	303	323	413	503	

Tabelle 3.

Drehphotogramm II (um die kürzere horizontale Kante).

		schw	schw	st	schw	st	
Äquator:	H (oder K) $= 0$	101	200	103	202	004	
		m	st	m	st	schw	
		204	105	303	400	206	
		m	st	st	schw	schw	st
		305	404	008	501	208	503
		m	st	st	st	m	
Schichtlinie I:	H (oder K) $= 1$	101	112	103	211	105	
		schw +	schw	m +	m +	m +	schw
		312	116	413	316	415	512

Tabelle 4.

Drehphotogramm III (um die längere horizontale Kante).

		m +	m	m	st	schw	
Äquator:	$H \pm K = 0$	112	004	220	224[1]	116	
		schw	m	m +			
		332	008	440			
		schw	st	st	st —	st —	
Schichtlinie I:	$H \pm K = 1$	101	103	211	105	321	
		schw —	schw	m	m	st	
		323	325	217	433	327	
		m	m	m —	m +	m +	schw
Schichtlinie II:	$H \pm K = 2$	112	200	202	204	312	116
		m	schw	m	m	m	m
		206	420	422	316	424	208 (?)

1) Zwischen 220 und 224 sehr schwacher Reflex ($= 224_\beta$?).

Diskussion der fehlenden Reflexe. Bestimmung der Raumgruppe.

Man bemerkt zuerst, daß nur Reflexe vorhanden sind mit $H+K+L=2n$ (n = eine ganze Zahl), was damit zusammenhängt, daß das Gitter raumzentriert ist. In einem raumzentrierten Gitter verschwinden bekanntlich alle Interferenzen, deren Indexsumme nicht durch 2 teilbar ist. Es zeigen sich aber andere, charakteristische Lücken. Dieselben werden unten angegeben:

Drehphotogramm I:	Äquator:	110 310 330 510
	Schichtlinie I:	301 431
	Schichtlinie II:	002 222 402
	Schichtlinie III:	213 433
Drehphotogramm II:	Äquator:	301 006 402 107 307
	Schichtlinie II:	110 114 213 310 215 314 411 107 217 118 510
Drehphotogramm III:	Äquator:	110 114 222 006 330 226 334 118
	Schichtlinie I:	213 215 107 431
	Schichtlinie II:	114 310 314 118

Systematisch geordnet sind die Lücken folgende:

$00L$:	002	006				
$HK0$:	110	310	330	510		
$11L$:	114	118				
$22L$:	222	226				
$33L$:	334					
$H0L$:	301	402	107	307		
HKL:	213	215	314	411	431	433

Es sind keine Daten vorhanden, die für Hausmannit eine niedrigere Symmetrie als tetragonal-holoedrisch wahrscheinlich machen könnten. In der Symmetrieklasse D_{4h} gibt es 20 Raumsysteme. Von diesen besitzen aber nur D_{4h}^{17}, ^{18}, ^{19}, ^{20} flächenzentrierte Gitter. D_{4h}^{20} kann sofort ausgeschlossen werden, da hier keine vierzähligen Lagen vorhanden sind, was für die Mn^{++}-Ionen nötig ist. Niggli[1]) hat Kriterien für diese Raumgruppen angegeben. Es haben D_{4h}^{17} und D_{4h}^{18} Basis mit $R=\frac{c}{2}$ und achtfacher Belastung, während D_{4h}^{19} und D_{4h}^{20} Basis mit $R=\frac{c}{4}$ und vierfacher Belastung haben. In D_{4h}^{17} und D_{4h}^{18} verschwinden also

1) Diskontinuum, S. 502.

alle $00L$, wo $L = 2n + 1$ [1]), in D_{4h}^{19} und D_{4h}^{20} außerdem alle, wo L nicht durch 4 teilbar ist. An den Filmen des Hausmannits treten von möglichen $00L$-Reflexen nur 004 und 008 auf, die beide stark sind. Diese Tatsache spricht zugunsten von D_{4h}^{19}.

Es können aber weitere Kriterien deduziert werden, die eine sicherere Bestimmung der Raumgruppe ermöglichen. Für D_{4h}^{17} und D_{4h}^{18} gilt nämlich, daß von den $HK0$-Reflexen nur solche verschwinden, wo $H + K = 2n + 1$. In D_{4h}^{19} aber verschwinden außerdem alle $HK0$-Reflexe, wo H und K ungerade Zahlen sind. An den Filmen sind 220, 420 und 440 vorhanden, während 110, 310, 330 und 510 fehlen. Dieses Kriterium spricht also auch zugunsten von D_{4h}^{19}. Endlich ist für D_{4h}^{19} (nicht aber für D_{4h}^{17} und D_{4h}^{18}) charakteristisch, daß von den HHL-Reflexen alle verschwinden, wenn $2H + L$ nicht durch 4 teilbar ist. Von den $11L$-Reflexen müssen also 114 und 118 fehlen, von $22L$-Reflexen 222 und 226, von $33L$-Reflexen 334, was vollkommen mit den Filmen in Übereinstimmung steht, wo 112 und 116 (aber nicht 114 und 118), 224 (aber nicht 222 und 226) und 332 (aber nicht 334) vorhanden sind. Da auch dieses Kriterium zugunsten von D_{4h}^{19} spricht, dürfte es berechtigt sein, Hausmannit der Raumgruppe D_{4h}^{19} zuzuschreiben.

Plazierung der Atome.

Da vier Moleküle $\overset{II}{Mn}\overset{III}{Mn_2}O_4$ [2]) in dem raumzentrierten Elementarparallelepid vorhanden sind, müssen $4\,Mn^{++}$-Ionen, $8\,Mn^{+++}$-Ionen und $16\,O^{--}$-Ionen plaziert werden. Die Mn^{++}-Ionen müssen eine vierzählige Lage einnehmen. Da die beiden in D_{4h}^{19} vorhandenen vierzähligen Punktlagen keinen Parameter haben, müssen die Mn^{+++}-Ionen eine achtzählige Punktlage einnehmen. Die O^{--}-Ionen könnten dagegen entweder eine 16zählige oder zwei achtzählige Punktlagen einnehmen.

In D_{4h}^{19} gibt es (Nigglis Diskontinuum oder Wyckoffs Tabellen) zwei vierzählige Punktlagen, oder:

$$\text{a)}\quad 0\,0\,0;\quad 0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4};\quad \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{3}{4};\quad \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2};$$
$$\text{b)}\quad 0\,0\,\tfrac{1}{2};\quad 0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4};\quad \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{4};\quad \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0.$$

a) und b) unterscheiden sich nur dadurch, daß b) um $\frac{1}{2}c$ im Verhältnis zu a) translatiert ist. Sie bilden also Gitter von demselben Typus, dessen Koordinaten in dem flächenzentrierten Elementarkörper

---

1) $n = 1, 2, 3 \ldots$

2) Hausmannit kann chemisch auch als $\overset{IV}{Mn}\overset{II}{Mn_2}O_4$ aufgefaßt werden (z. B. Groth-Mieleitner, Mineralogische Tabellen). Für die unten gemachten Intensitätsberechnungen ist diese Frage jedoch ohne Belang, weil die Werte der Strukturfaktoren sich hierdurch unwesentlich ändern.

$$0\,0\,0;\quad 0\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2};\quad \tfrac{1}{2}\,0\,\tfrac{1}{2};\quad \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{2}\,0;$$
$$\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{4};\quad \tfrac{3}{4}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{4};\quad \tfrac{1}{4}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{3}{4};\quad \tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{3}{4}$$

sind. Die Mn^{++}-Ionen in $MnMn_2O_4$ bilden also Gitter von demselben Typus wie die Fe^{++}-Ionen in Magnetit. Nur ist das Verhältnis $c:a$ in Hausmannit 1,16, in Magnetit 1,0.

Für die Mn^{+++}-Ionen existieren folgende Möglichkeiten zur Plazierung:

c) $0\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{8};\quad \tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{8};\quad 0\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{8};\quad \tfrac{1}{4}\,0\,\tfrac{7}{8};\quad \tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{5}{8};\quad \tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{8};\quad \tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{5}{8};\quad \tfrac{3}{4}\,0\,\tfrac{7}{8}.$

d) $\tfrac{1}{2}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{8};\quad \tfrac{1}{4}\,0\,\tfrac{3}{8};\quad \tfrac{1}{2}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{8};\quad \tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{7}{8};\quad 0\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{5}{8};\quad \tfrac{3}{4}\,0\,\tfrac{3}{8};\quad 0\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{5}{8};\quad \tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{2}\,\tfrac{7}{8}.$

e) $0\,0\,u;\quad 0,\tfrac{1}{2},u+\tfrac{1}{4};\quad \tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},u+\tfrac{1}{2};\quad \tfrac{1}{2},0,u+\tfrac{3}{4};\quad 0\,0\,\bar{u};$
$0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{4}-u;\quad \tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-u;\quad \tfrac{1}{2},0,\tfrac{3}{4}-u.$

c) und d) bilden identische Gitter, nur ist d) um $\tfrac{1}{2}c$ im Verhältnis zu c) translatiert. Wird a) oder b) mit e) kombiniert, so sitzen alle Mn-Ionen an den vertikalen digonalen Drehachsen.

Die Sauerstoffionen können folgende Punktlagen einnehmen:

f) $u\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{8};\quad \tfrac{1}{4},\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{3}{8};\quad \bar{u}\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{8};\quad \tfrac{1}{4}\,u\,\tfrac{7}{8};\quad u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{4},\tfrac{5}{8};\quad \tfrac{3}{4},\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{3}{8};$
$\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{3}{4},\tfrac{5}{8};\quad \tfrac{3}{4}\,u\,\tfrac{7}{8};\quad \bar{u}\,\tfrac{1}{4}\,\tfrac{1}{8};\quad \tfrac{3}{4},u+\tfrac{1}{2},\tfrac{3}{8};\quad u\,\tfrac{3}{4}\,\tfrac{1}{8};\quad \tfrac{3}{4}\,\bar{u}\,\tfrac{7}{8};$
$\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{4},\tfrac{5}{8};\quad \tfrac{1}{4},u+\tfrac{1}{2},\tfrac{3}{8};\quad u+\tfrac{1}{2},\tfrac{3}{4},\tfrac{5}{8};\quad \tfrac{1}{4}\,\bar{u}\,\tfrac{7}{8}.$

g) $u\,u\,0;\quad u,\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{4};\quad \bar{u}\,\bar{u}\,0;\quad \tfrac{1}{2}-u,u,\tfrac{3}{4};\quad u+\tfrac{1}{2},u,\tfrac{3}{4};$
$u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2};\quad \tfrac{1}{2}-u,\bar{u},\tfrac{3}{4};\quad \bar{u},u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{4};\quad \bar{u}\,u\,0;\quad \bar{u},\tfrac{1}{2}-u\,\tfrac{1}{4};$
$u\,\bar{u}\,0;\quad u,u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{4};\quad \tfrac{1}{2}-u,u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2};\quad \tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2};$
$u+\tfrac{1}{2},\bar{u},\tfrac{3}{4};\quad u+\tfrac{1}{2},u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}.$

h) $0\,u\,v;\quad u,\tfrac{1}{2},v+\tfrac{1}{4};\quad 0\,\bar{u}\,v;\quad \tfrac{1}{2}-u,0,v+\tfrac{3}{4};\quad \tfrac{1}{2},u,\tfrac{3}{4}-v;$
$u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-v;\quad \tfrac{1}{2},\bar{u},\tfrac{3}{4}-v;\quad \bar{u}\,0\,\bar{v};\quad \tfrac{1}{2},u+\tfrac{1}{2},v+\tfrac{1}{2};$
$u+\tfrac{1}{2},0,v+\tfrac{3}{4};\quad \tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-u,v+\tfrac{1}{2};\quad \bar{u},\tfrac{1}{2},v+\tfrac{1}{4};\quad 0,u+\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{4}-v;$
$u\,0\,\bar{v};\quad 0,\tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{4}-v;\quad \tfrac{1}{2}-u,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}-v.$

In f) und g) sind die O^{--}-Ionen an den horizontalen digonalen Drehachsen gelegen, in h) liegen sie in den Spiegelebenen.

Insgesamt sind folgende Möglichkeiten zur Plazierung der Ionen vorhanden:

a c f	a d f	a e f	b c f	b d f	b e f
a c g	a d g	a e g	b c g	b d g	b e g
a c h	a d h	a e h	b c h	b d h	b e h

Nimmt man an, daß die O^{--}-Ionen zwei achtzählige Punktlagen einnehmen, so müssen außerdem folgende Möglichkeiten diskutiert werden (die Mn-Ionen sind in den zwei ersten, die O-Ionen in den zwei letzten Punktlagen gelegen):

a	c	d	e	b	c	d	e
a	d	c	e	b	d	c	e
a	e	c	d	b	e	c	d
a	c	e	e	b	c	e	e
a	d	e	e	b	d	e	e

Wir nehmen zuerst an, daß alle O^{--}-Ionen strukturell gleichwertig sind und diskutieren zuerst die Anordnungen, bei der die Mn^{+++}-Ionen in e) gelegen sind.

1. a) e) f).

Auf dem Drehfilm um [001] ist 400 stark, 420 schwach, auf dem Pulverphotogramm ist 400 mittelstark, 420 fehlt. Berechnet man die Intensität nach Debye-Scherrers Formel[1])

$$J \sim \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2 \cos \frac{\vartheta}{2} \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \cdot |S|^2 \cdot n \qquad (2)$$

mit Anwendung von Webers Tabelle[2]), so bekommt man:

$$J_{400} \sim 3{,}0\, |S|^2_{400}$$
$$J_{420} \sim 5{,}4\, |S|^2_{420}.$$

Da 400 auf den Filmen bedeutend stärker als 420 ist, muß offenbar die Amplitude von 400 größer als von 420 sein.

Für die Amplituden werden berechnet:

$$S_{400} = 4\, Mn^{++} + 8\, Mn^{+++} + 8\, O^{--} \cos 2\pi\,(4u) + 8\, O^{--}$$
$$S_{420} = 4\, Mn^{++} + 8\, Mn^{+++} + 8\, O^{--} \cos 2\pi\,(2u) - 8\, O^{--} \cos 2\pi\,(4u).$$

Wird S_{400} und S_{420} für u zwischen 0 und $\frac{1}{2}$ berechnet, so findet man, daß $S_{420} < S_{400}$ nur in den Gebieten $0 < u < 0{,}07$, $0{,}18 < u < 0{,}32$ und $0{,}43 < u < 0{,}5$. Für $u = 0{,}07$ oder $0{,}43$ wird der Abstand zwischen zwei O^{--}-Ionen nur 0,80 Å. Da der Durchmesser des Sauerstoffions nach Wasastjerna[3]) 2,64 Å ist, muß eine solche Anordnung als unmöglich angesehen werden. Die Intensitäten von 400 und 420 erfordern daher, daß der Wert von u in der Nähe von $\frac{1}{4}$ liegt.

Andererseits wird aus (2) berechnet:

$$J_{220} \sim 6{,}6\, |S|^2_{220}$$
$$J_{440} \sim 5{,}8\, |S|^2_{440}.$$

1) Zeitschr. f. Krist. 57, 189 (1922).
2) Ibid. S. 402.
3) Soc. scient. Fenn. Comm. phys.-math. I, 38, 22 (1923).

Da 440 auf den Drehfilmen wesentlich stärker als 220 ist, muß die Amplitude von 440 größer als von 220 sein. Für diese Amplituden bekommt man:

$$S_{220} = 4\,Mn^{++} + 8\,Mn^{+++} - 16\,O^{--} \cos 2\pi(2u)$$
$$S_{440} = 4\,Mn^{++} + 8\,Mn^{+++} + 16\,O^{--} \cos 2\pi(4u).$$

Werden S_{220} und S_{440} für u zwischen 0 und $\frac{1}{2}$ berechnet, so findet man, daß $S_{440} < S_{220}$ für alle Werte von u außer $u = \frac{1}{4}$, wo $S_{440} = S_{220}$. Die Anordnung a), e), f) kann also durch keinen Wert von u in qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten gebracht werden. Dasselbe gilt für die Kombination b), e), f), die nur bezüglich des z-Parameters sich von a), e), f) unterscheidet.

2. a), e), g).

Für 420 und 400 werden die Amplituden

$$S_{420} = 4\,Mn^{++} + 8\,Mn^{+++} + 8\,O^{--} \cos 2\pi(6u) + 8\,O^{--} \cos 2\pi(2u)$$
$$S_{400} = 4\,Mn^{++} + 8\,Mn^{+++} + 16\,O^{--} \cos 2\pi(4u)$$

berechnet. Es zeigt sich, daß $S_{420} < S_{400}$ nur in dem Gebiet $\frac{3}{16} < u < \frac{5}{16}$ ist.

Die Amplituden von 220 und 440 sind:

$$S_{220} = 4\,Mn^{++} + 8\,Mn^{+++} + 8\,O^{--} \cos 2\pi(4u) + 8\,O^{--}$$
$$S_{440} = 4\,Mn^{++} + 8\,Mn^{+++} + 8\,O^{--} \cos 2\pi(8u) + 8\,O^{--}.$$

S_{440} ist größer als S_{220} nur in der Nähe von $u = \frac{1}{8}$ und $u = \frac{3}{8}$. Bei $u = \frac{1}{4}$ ist $S_{440} = S_{220}$. Da auf den Filmen 400 stärker als 420 und 440 stärker als 220 ist, kann also die Kombination a), e), g) nicht mit den experimentellen Daten in Übereinstimmung gebracht werden. Dasselbe gilt für b), e), g).

3. a), e), h).

Folgende Amplituden werden berechnet:

$$S_{220} = 4\,Mn^{++} + 8\,Mn^{+++} + 16\,O^{--} \cos 2\pi\,(2u)$$
$$S_{440} = 4\,Mn^{++} + 8\,Mn^{+++} + 16\,O^{--} \cos 2\pi\,(4u)$$
$$S_{420} = 4\,Mn^{++} + 8\,Mn^{+++} + 8\,O^{--} \cos 2\pi(2u) + 8\,O^{--} \cos 2\pi(4u).$$

Bei Berechnung von S_{220} und S_{440} für verschiedene Werte von u zeigt es sich, daß nur in der Nähe von $u = \frac{1}{4}$ $S_{220} < S_{440}$. Hier ist aber $S_{420} > S_{220}$, was mit den Schwärzungen nicht übereinstimmt. a), e), h) kann also nicht angewendet werden. Dasselbe gilt von b), e), f).

Man kommt also zu dem Resultat, daß die Mn^{++}-Ionen nicht die Punktlage e) einnehmen können. Unter der Voraussetzung, daß alle O^{--}-Ionen strukturell gleichwertig sind, müssen also die Mn^{+++}-Ionen Gitter von dem Typus c) (oder d)) bilden.

Es bleibt jetzt übrig, die Verschiebungen der *Mn*-Gitter zu bestimmen. Es existieren folgende Möglichkeiten:

	I	II	III	IV
Mn^{++} in	a)	a)	b)	b)
Mn^{+++} in	c)	d)	c)	d)

Diese Möglichkeiten können mit Rücksicht auf die Intensitäten von 101 und 103 geprüft werden. Die nach (2) berechneten Intensitäten dieser Flächen sind:

$$J_{101} \sim 22{,}0\,|S|^2_{101}$$
$$J_{103} \sim 6{,}8\,|S|^2_{103}.$$

101 ist an den Filmen schwach bis mittelstark, 103 stark. S_{103} muß demnach wesentlich größer als S_{101} sein.

1. a), c) (oder b), d)) mit O^{--}-Ionen in f).

Man berechnet:

$$|S|^2_{101} = \left\{2\,Mn^{++} + 4\frac{Mn^{+++}}{\sqrt{2}} + 4\,O^{--}(\cos 2\pi(\beta) + \cos 2\pi(\gamma))\right\}^2 + \\ + \left\{2\,Mn^{++} + 4\frac{Mn^{+++}}{\sqrt{2}} + 4\,O^{--}(\sin 2\pi(\beta) + \sin 2\pi(\gamma))\right\}^2$$

$$|S|^2_{103} = \left\{2\,Mn^{++} - 4\frac{Mn^{+++}}{\sqrt{2}} + 4\,O^{--}(\cos 2\pi(\beta') + \cos 2\pi(\gamma'))\right\}^2 + \\ + \left\{2\,Mn - 4\frac{Mn^{+++}}{\sqrt{2}} - 4\,O^{--}(\sin 2\pi(\beta') + \sin 2\pi(\gamma'))\right\}^2.$$

(Hier ist $\beta = u + \frac{1}{8}$; $\gamma = \frac{1}{8} - u$; $\beta' = u + \frac{3}{8}$; $\gamma' = \frac{3}{8} - u$).

Dieselben Formeln bekommt man für b), d), f).

Man findet, daß $|S|^2_{103} < |S|^2_{101}$ für alle Werte von u zwischen 0 und 1. a), c), f (und b), d), f)) können also die experimentellen Daten nicht wiedergeben.

2. a), d) (oder b), c)) mit O^{--}-Ionen in f).

Man bekommt ganz analoge Formeln, nur wird $|S|^2_{103}$ hier gleich $|S|^2_{101}$ im vorigen Falle und umgekehrt. a), d), f) und b), c), f) können also die Schwärzungen von 101 und 103 wiedergeben.

3. a), c) (oder b), d)) mit O^{--}-Ionen in g).

Man bekommt hier:

$$S_{101} = \sqrt{2}\left(2\,Mn^{++} + 4\frac{Mn^{+++}}{\sqrt{2}}\right)$$

$$S_{103} = \sqrt{2}\left(2\,Mn^{++} - 4\frac{Mn^{+++}}{\sqrt{2}}\right).$$

Da $|S|^2_{103} < |S|^2_{101}$, sind diese Anordnungen nicht anwendbar.

4. a), d) (oder b), c)) mit O^{--}-Ionen in g).

S_{101} wird hier gleich S_{103} im Falle 3 und umgekehrt. Diese Anordnung steht demnach nicht im Widerspruch mit den Schwärzungen von 101 und 103.

5. a), c) (oder b), d)) mit O^{--}-Ionen in h).

Man überzeugt sich zuerst, daß, wenn die O^{--}-Ionen in h) gelegen sind, so können die Schwärzungen der $HK0$-Reflexe qualitativ richtig wiedergegeben werden nur für $u \sim \frac{1}{4}$. Dieses gilt sowohl für a), c) (und b), d)) als für a) d) (und b), c)). Wird u also gleich $\frac{1}{4}$ gesetzt, so bekommt man

$$|S|^2_{101} = \left\{2\,Mn^{++} + 4\,Mn^{+++}\frac{1}{\sqrt{2}} + 4\,O^{--}(\cos 2\pi(v) + \cos 2\pi(\tfrac{1}{4} - v))\right\}^2 +$$

$$+ \left\{2\,Mn^{++} + 4\,Mn^{+++}\frac{1}{\sqrt{2}} + 4\,O^{--}(\sin 2\pi(v) + \sin 2\pi(\tfrac{1}{4} - v))\right\}^2,$$

$$|S|^2_{103} = \left\{2\,Mn^{++} - 4\,Mn^{+++}\frac{1}{\sqrt{2}} + 4\,O^{--}(\cos 2\pi(3v) + \cos 2\pi(\tfrac{3}{4} - 3v))\right\}^2 +$$

$$+ \left\{2\,Mn^{++} - 4\,Mn^{+++}\frac{1}{\sqrt{2}} - 4\,O^{--}(\sin 2\pi(3v) + \sin 2\pi(\tfrac{3}{4} - 3v))\right\}^2.$$

Es zeigt sich bei numerischer Berechnung, daß $|S|^2_{103} < |S|^2_{101}$ für alle Werte von u zwischen 0 und 1. a), c), h) (und b), d), h)) können demnach die Schwärzungen von 101 und 103 nicht wiedergeben.

6. a), d) (oder b), c)) mit O^{--}-Ionen in h).

Man bekommt hier:

$$|S|^2_{101} = \left\{2\,Mn^{++} - 4\,Mn^{+++}\frac{1}{\sqrt{2}} + 4\,O^{--}(\cos 2\pi(v) + \cos 2\pi(\tfrac{1}{4} - v))\right\}^2 +$$

$$+ \left\{2\,Mn^{++} - 4\,Mn^{+++}\frac{1}{\sqrt{2}} + 4\,O^{--}(\sin 2\pi(v) + \sin 2\pi(\tfrac{1}{4} - v))\right\}^2.$$

$$|S|^2_{103} = \left\{2\,Mn^{++} + 4\,Mn^{+++}\frac{1}{\sqrt{2}} + 4\,O^{--}(\cos 2\pi(3v) + \cos 2\pi(\tfrac{3}{4} - 3v))\right\}^2 +$$

$$+ \left\{2\,Mn^{++} + 4\,Mn^{+++}\frac{1}{\sqrt{2}} - 4\,O^{--}(\sin 2\pi(3v) + \sin 2\pi(\tfrac{3}{4} - 3v))\right\}^2.$$

Hier ist $|S|^2_{103} > |S|^2_{101}$ für alle v.

Das Resultat dieser Überlegung ist also, daß die Mn-Ionen in a), d) (oder b), c)) liegen müssen. Die beiden Mn-Gitter sind somit in gleicher Weise translatiert wie die Fe-Gitter in Magnetit.

Es bleibt jetzt übrig, die Plazierung der O^{--}-Ionen zu bestimmen. Man hat folgende Möglichkeiten:

I a)	d)	f);	b)	c)	f);
II a)	d)	g);	b)	c)	g);
III a)	d)	h);	b)	c)	h).

Wir untersuchen diese Möglichkeiten für 004, 202 und 204. Auf den Drehfilmen ist 004 stark, 202 schwach, 204 mittelstark. An dem Pulverfilm fehlt 202, 004 und 204 sind mittelstark. Man berechnet nach (2):

$$J_{202} \sim 10{,}4\,|S|^2_{202}$$
$$J_{004} \sim 4{,}7\,|S|^2_{004}$$
$$J_{204} \sim 5{,}0\,|S|^2_{204}.$$

S_{004} muß demnach wesentlich größer als S_{202} sein; S_{204} auch größer als S_{202}.

1. O^{--}-Ionen in g).

Man berechnet für a), d), g) (und b), c), g)) folgende Amplituden:

$$S_{202} = 8\,Mn^{+++}$$
$$S_{004} = 4\,Mn^{++} - 8\,Mn^{+++} + 16\,O^{--}$$
$$S_{204} = 4\,Mn^{++} + 16\,O^{--} \cos 2\pi(2u).$$

S_{004} ist kleiner als S_{202}; S_{204} wird für keinen anwendbaren[1]) Wert von u größer als S_{202}. Die O^{--}-Ionen können also nicht in g) liegen.

2. Die O^{--}-Ionen in f).

Man berechnet für a), d), f) (und b), c), f)) folgende Amplituden:

$$|S|^2_{202} = \{4\,O^{--}[\cos 2\pi(2u + \tfrac{1}{4}) + \cos 2\pi(-2u + \tfrac{1}{4})]\}^2 +$$
$$+ \{8\,Mn^{+++} + 8\,O^{--} + 4\,O^{--}[\sin 2\pi(2u + \tfrac{1}{4}) + \sin 2\pi(-2u + \tfrac{1}{4})]\}^2$$
$$S_{004} = 4\,Mn^{++} - 8\,Mn^{+++} - 16\,O^{--}$$
$$S_{204} = 4\,Mn^{++} + 8\,O^{--} - 8\,O^{--} \cos 2\pi(2u).$$

Man findet bei numerischer Berechnung der Amplituden, daß $S_{004} > S_{202}$ und $S_{204} > S_{202}$ nur bei $u \sim \frac{1}{4}$ ist. Diese Anordnung ist also nur in der Nähe von $u = \frac{1}{4}$ anwendbar.

3. O^{--}-Ionen in h).

u muß $\sim \frac{1}{4}$ sein (vgl. oben). Man berechnet für a), d), h) (und b), c), h)):

---

1) D. h. nur für u in der Nähe von 0 und $\frac{1}{2}$, wo der Abstand zwischen zwei O^{--}-Ionen zu klein ist.

$$S_{202} = 8\,Mn^{+++} + 16\,O^{--} \sin 2\pi(2v)$$
$$S_{004} = 4\,Mn^{++} - 8\,Mn^{+++} + 16\,O^{--} \cos 2\pi(4v)$$
$$S_{204} = 4\,Mn^{++}$$

Werden diese Amplituden für v zwischen 0 und 1 berechnet, so findet man, daß $S_{004} > S_{202}$ und $S_{204} > S_{202}$ nur bei $v \sim \frac{3}{8}$ und $v \sim \frac{7}{8}$ ist.

Die Diskussion hat also gezeigt, daß nur zwei Strukturen mit den Schwärzungen nicht im Widerspruch stehen, nämlich a), d), f) (= b), c), f)) mit $u \sim \frac{1}{4}$ und a), d), h) mit $u \sim \frac{1}{4}$ und $v \sim \frac{3}{8}$. (Diese letztere ist offenbar identisch mit b), c), h) mit $v \sim \frac{7}{8}$). Es ist dem Verfasser nicht gelungen, eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen dieser Strukturen zu machen ohne feinere Schwärzungsunterschiede auszunützen, was in Anbetracht unserer unvollständigen Kenntnis der Intensitätsfunktion nicht ratsam scheint. Man überzeugt sich dagegen leicht, daß a), d), f) mit $u \sim \frac{1}{4}$ in schroffem Gegensatz zu den in anderen Substanzen gefundenen Ionenradien steht, während a), d), h) sehr gut mit den Ionenradien in Übereinstimmung gebracht werden kann, wobei die Parameter eben die Werte bekommen, die aus den Intensitätsdiskussionen hervorgingen. Wird nach Wasastjerna[1]) dem O^{--}-Ion ein Radius von 1,32 Å zugeschrieben, so wird, da $Mn^{++} - O^{--} = 2{,}21$ Å[2]), $rMn^{++} = 0{,}89$ Å. Der Radius des Mn^{+++}-Ions ist nicht direkt bestimmt worden, könnte aber gemäß der von V. M. Goldschmidt[3]) veröffentlichten Kurven auf etwa 0,65 Å geschätzt werden. Nach diesen Kurven könnte auch Mn^{++++} auf etwa 0,56 Å geschätzt werden.

$Mn^{+++} - O^{--}$ wird demnach zu 1,97 Å berechnet, während in a), d), f) dieser Abstand nicht größer als 1,44 Å sein kann. (Nimmt man an, daß die Mn-Ionen in Hausmannit 2- und 4-wertig sind, so wird die Übereinstimmung noch schlechter.)

Wird andererseits in a), d), h) die Bedingung eingeführt, daß die O^{--}-Ionen die beiden Arten von Mn-Ionen tangieren sollen, so wird, wenn man 2- und 3-wertige Mn-Ionen annimmt, $u = 0{,}23$, $v = 0{,}41$, wenn man dagegen 2- und 4-wertige Mn-Ionen annimmt, $u = 0{,}26_5$, $v = 0{,}39$[4]). (Die letztere Annahme könnte vielleicht deshalb bevorzugt

---

1) Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys. Math. I. 38 S. 22 (1923).

2) G. R. Levi, Gaz. chim. italiana 54, IX, S. 703: $a_{MnO} = 4{,}40$ und 4,36 Å. — C. Fontana, Ibid. 56, VI, S. 397: $a_{MnO} = 4{,}41$ Å. — H. Ott, Zeitschr. f. Krist. 63, 222: $a_{MnO} = 4{,}47$ Å. — V. M. Goldschmidt, Vid. Ak. Skr. Oslo, 1926, No. 2, S. 24. $a_{MnO} = 4{,}40$ Å. Mittel: $a = 4{,}42$ Å.

3) Ibid. S. 54.

4) Der Abstand zwischen den O^{--}-Ionen in den tetraedrischen O-Gruppen is im ersten Fall 3,10 A, im zweiten Fall 2,65 Å. Vgl. hierzu W. L. Bragg, Phil. Magt 1926, 264 (Anmerkung während des Druckes).

werden, weil dabei eine nähere Übereinstimmung mit dem bei Magnetit gefundenen Parameter erreicht wird. Diese ist nämlich 0,37, d. h. in einem raumzentrierten Gitter 0,25. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß auch die Ionenabstände in Magnetit besser mit der Annahme von einem kleineren *Fe*-Ion als Fe^{+++} vereinbar sind).

Bisher waren alle Diskussionen unter der Voraussetzung gemacht, daß alle O^{--}-Ionen strukturell gleichwertig sind. Die weniger einfache Annahme, daß sie zwei Gruppen von je acht gleichwertigen Ionen bilden, wird dadurch sehr unwahrscheinlich gemacht, daß in allen bisher untersuchten Kristallarten des Typus $[AC_4]B_2$, d. h. $[FeO_4]Fe$, $[MoO_4]Ag_2$, $[Zn(CN)_4]K_2$ usw. alle *C*-Ionen, bzw. Radikalen strukturell gleichwertig sind.

In dem flächenzentrierten Elementarkörper werden die Koordinaten der Ionen in der gefundenen Struktur folgende:

Mn^{++}: $0\,0\,0$, $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$, $\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}$.

Mn^{+++}: $\frac{1}{8}\,\frac{3}{8}\,\frac{7}{8}$, $\frac{7}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{5}{8}$, $\frac{5}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{1}{8}$,
$\frac{5}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{5}{8}$, $\frac{7}{8}\,\frac{3}{8}\,\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}\,\frac{1}{8}\,\frac{7}{8}$, $\frac{5}{8}\,\frac{3}{8}\,\frac{3}{8}$, $\frac{7}{8}\,\frac{5}{8}\,\frac{7}{8}$, $\frac{7}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{5}{8}$,
$\frac{5}{8}\,\frac{7}{8}\,\frac{7}{8}$, $\frac{3}{8}\,\frac{3}{8}\,\frac{5}{8}$.

O^{--}: $p\,p\,v$; $p+\frac{1}{2}, p+\frac{1}{2}, v$; $p+\frac{1}{2}, p, v+\frac{1}{2}$; $p, p+\frac{1}{2}, v+\frac{1}{2}$;
$p\,\bar{p}\,\bar{v}$; $p+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-p, \bar{v}$; $p+\frac{1}{2}, p, \frac{1}{2}-v$; $p, \frac{1}{2}-p, \frac{1}{2}-v$;
$\bar{p}\,p\,\bar{v}$; $\frac{1}{2}-p, p+\frac{1}{2}, \bar{v}$; $\frac{1}{2}-p, p, \frac{1}{2}-v$; $\bar{p}, p+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-v$;
$\bar{p}\,\bar{p}\,v$; $\frac{1}{2}-p, \frac{1}{2}-p, v$; $\frac{1}{2}-p, \bar{p}, v+\frac{1}{2}$; $\bar{p}, \frac{1}{2}-p, v+\frac{1}{2}$;
$\frac{1}{4}-p, \frac{1}{4}-p, \frac{1}{4}-v$; $\frac{3}{4}-p, \frac{3}{4}-p, \frac{1}{4}-v$;
$\frac{3}{4}-p, \frac{1}{4}-p, \frac{3}{4}-v$; $\frac{1}{4}-p, \frac{3}{4}-p, \frac{3}{4}-v$;
$\frac{1}{4}-p, p+\frac{1}{4}, v+\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}-p, p+\frac{3}{4}, v+\frac{1}{4}$;
$\frac{3}{4}-p, p+\frac{1}{4}, v+\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}-p, p+\frac{3}{4}, v+\frac{3}{4}$;
$p+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-p, v+\frac{1}{4}$; $p+\frac{3}{4}, \frac{3}{4}-p, v+\frac{1}{4}$;
$p+\frac{3}{4}, \frac{1}{4}-p, v+\frac{3}{4}$; $p+\frac{1}{4}, \frac{3}{4}-p, v+\frac{3}{4}$;
$p+\frac{1}{4}, p+\frac{1}{4}, \frac{1}{4}-v$; $p+\frac{3}{4}, p+\frac{3}{4}, \frac{1}{4}-v$;
$p+\frac{3}{4}, p+\frac{1}{4}, \frac{3}{4}-v$; $p+\frac{1}{4}, p+\frac{3}{4}, \frac{3}{4}-v$.

Da u in dem raumzentrierten Gitter $\sim\frac{1}{4}$ ist, so wird p in dem flächenzentrierten Gitter $\frac{1-u}{2}\sim\frac{3}{8}$. v hat offenbar denselben Wert wie v in dem raumzentrierten Gitter, d. h. etwas mehr als $\frac{3}{8}$.

Die Struktur des Hausmannits, wie sie oben unter Voraussetzung von strukturell gleichwertigen O^{--}-Ionen deduziert wurde, ist offenbar vollkommen mit der Magnetitstruktur

analog. Nur ist das Verhältnis $c:a$ in Hausmannit 1,16 in dem kubischen Magnetit 1,00. Der Parameter p ist sowohl in Magnetit als in Hausmannit $\sim \frac{3}{8}$.

Das Gitterfeld der *Mn*-Ionen muß demnach als weniger symmetrisch als dasjenige der *Fe*-Ionen aufgefaßt werden. Möglicherweise hängt hiermit zusammen, daß metallischer *Mn* eine tetragonale Phase besitzt, während dagegen *Fe* nur kubische Phasen besitzt.

Die Dimensionen des Magnetitgitters unterscheiden sich wenig von denjenigen des Hausmannitgitters:

	$MnMn_2O_4$	$FeFe_2O_4$
$a =$	8,14 Å	8,30 Å
$c =$	9,42 »	8,30 »

Habitus.

Von 24 Figuren in Goldschmidts Atlas besitzen 23 ausgeprägt pyramidalen Habitus. Nur Fig. 24 zeigt {110} und {111} ungefähr im Gleichgewicht. Neben {111} kommen {110} und {101} als wichtige modifizierende Formen vor.

Eine Streifung in der Zone [110] ist charakteristisch. Der Habitus der Hausmannitkristalle stimmt somit prinzipiell vollkommen mit dem Habitus der Magnetitkristalle überein. Das bei Magnetit so gewöhnliche Rhombendodekaeder entspricht bei Hausmannit der Kombination {110}, {101}. Die bekannte Streifung an den Rhombendodekaederflächen der Magnetitkristalle hat ein Gegenstück zu der soeben erwähnten Streifung der Hausmannitkristalle. Man hat also hier eine gute Bestätigung des von Niggli[1]) gefundenen Zusammenhangs zwischen Struktur und Habitus[2]).

Zwillingsbildung.

Bei Hausmannit kommen Zwillingskristalle sehr häufig vor. In der Tat ist die Zwillingsbildung so allgemein, daß es große Schwierigkeit bietet, einen Kristall, der nicht durch Zwillingslamellen durchsetzt ist, zu finden. Im Polierpräparat zeigt Hausmannit, wie Magnusson[3]) erwähnt, immer einen lamellenartigen Zwillingsbau. Zwillingsfläche der Hausmannitkristalle ist {101} und häufig ist gleichzeitige Zwillingsbildung nach vier Flächen von {101}. Die Zwillingsbildung des Hausmannits wird durch Kenntnis seiner Atomanordnung leicht verständlich. Die

1) Zeitschr. f. Krist. **63**, 49 (1926).

2) Nachdem diese Abteilung geschrieben war, erschien Nigglis Lehrbuch der Mineralogie, II, wo schon die morphologische Ähnlichkeit zwischen Magnetit und Hausmannit hervorgehoben ist.

3) Geol. För. Förh. **46**, 289 (1924).

Hausmannitzwillinge sind typische »macles par pseudomeroédrie« (Friedel), bei denen das pseudokubische Gitter mit pseudotetraedrischer Atomanordnung quasihomogen über die Zwillingsfläche hinübergeht.

Zusammenfassung.

Der Elementarkörper des Hausmannits kann als raumzentriert mit $a = 5{,}75$ Å und $c = 9{,}42$ Å oder als flächenzentriert mit $a = 8{,}14$ Å und $c = 9{,}42$ Å aufgefaßt werden. Er enthält vier, bzw. acht Moleküle $MnMn_2O_4$. Die Raumgruppe ist D_{4h}^{19}. Nimmt man an, daß alle O^{--}-Ionen strukturell gleichwertig sind, so stehen alle Anordnungen der Ionen in qualitativem Widerspruch mit den observierten Schwärzungen, mit Ausnahme von a), d), f) mit $u \sim \frac{1}{4}$ und a), d), h) mit $u \sim \frac{1}{4}$ und $v \sim \frac{3}{8}$. Die erste Anordnung läßt sich nicht mit den in anderen Substanzen bestimmten Ionenradien vereinen, während die letztere sehr gut mit diesen Ionenradien übereinstimmt. u wird dann $\sim \frac{1}{4}$, v unbedeutend größer als $\frac{3}{8}$. Diese Struktur ist ganz analog der Magnetitstruktur. Nur ist $c:a = 1{,}16$, anstatt $1{,}00$ in Magnetit.

Stockholm, Riksmuseets mineralogiska avdelning, Okt. 1926.

Eingegangen den 28. Okt. 1926.

XXIX. Bericht über die 12. Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft im September 1926 zu Duisburg.

Das Programm der Tagung von 1926 umfaßte die Exkursionen ins Gebiet des Laacher Sees, anschließend die eigentlichen Sitzungstage in Duisburg und schließlich die Veranstaltungen danach.

An den von Herrn Brauns in vorzüglicher Weise organisierten und persönlich geleiteten Wanderungen am 13., 14. und 15. September nahmen bereits über 40 Mitglieder teil, denen so unter berufenster Führung die Kenntnis des jüngsten deutschen Vulkangebietes vermittelt wurde. Neben Herrn Brauns ist die Gesellschaft Herrn Pater Dr. Michael Hopman von der Abtei Maria Laach zu Dank verpflichtet.

Der Einladung des Herrn Aulich selbst waren trotz der exzentrischen Lage von Duisburg rund 75 Mitglieder und Gäste gefolgt.

Die Tagung wurde am 16. September eröffnet durch Begrüßungsworte des Vorsitzenden, Herrn Rinne, des Geschäftsführers der Tagung, Herrn Aulich und des Leiters der die Versammlung in ihren Räumen beherbergenden Hüttenschule, Herrn Oberstudiendirektors Meyer.

Sodann gedachte der Vorsitzende der im letzten Jahr verstorbenen Mitglieder, deren Andenken die Versammlung durch Erheben ehrte. Es waren die Herren:

Dr. Gustav Adolf Stephan, Chemiker, Dahlhausen (Ruhr);

Dr. M. von Königslöw, Bergrat und Bergschuldirektor, Siegen;

Dr. F. Krantz, Bonn a. Rh.;

Dr. H. Baumhauer, Professor, Freiburg, Schweiz.

Es folgten dann die wissenschaftlichen Sitzungen, über die im folgenden in Autoreferaten der Vorträge berichtet wird.

Die Geschäftssitzung fand am 16. Sept., nachmittags 3 Uhr 25 Min., unter Vorsitz von Herrn Rinne in Anwesenheit von zirka 55 Mitgliedern statt. Nach der Feststellung der ordnungsmäßigen Einberufung berichten:

1. Herr Ramdohr über die Mitgliederbewegung. Es sind ausgeschieden 15 Mitglieder (4 Todesfälle, 11 durch Austritt), neu eingetreten 55 Mitglieder, so daß der Mitgliederbestand jetzt 490 ist.

2. Herr Thost über die Kassenverhältnisse. Die Kosten der Fortschritte werden nicht entfernt mehr durch die Mitgliedsbeiträge gedeckt; stets hat die Notgemeinschaft in dankenswerter Weise nicht unbedeutende Zuschüsse geleistet. Um die Höhe dieses Zuschusses zu verringern und zugleich um die Gesellschaft finanziell unabhängiger zu machen, schlägt der Schatzmeister eine Erhöhung des Beitrages für 1927 auf 10 Mk. vor. Die Versammlung stimmt einstimmig zu.

3. Herr Rinne über die Wahl des Ortes der nächsten Tagung. Da vor der Festsetzung des Ortes der nächsten Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte eine Entscheidung untunlich ist, wird diese Angelegenheit dem Vorstand überlassen[1]).

4. Herr Rinne berichtet über die Einladung der Mineralogical Society zu ihrer Jubiläumstagung (dem Programm der Duisburger Tagung war ein Auszug aus der Einladung beigelegt) und wird von der Versammlung beauftragt, der Mineralogical Society dafür zu danken.

5. Herr Johnsen über seine Tätigkeit in Damnu.

6. Herr Lehmann-Halle über das Ergebnis der Kassenprüfung, auf Grund dessen dem Schatzmeister Entlastung erteilt wird.

Am Schluß spricht der Vorsitzende dem Geschäftsführer der Tagung, dem Schatzmeister und dem Schriftführer den Dank der Gesellschaft aus.

Am Freitag, den 17. Sept., nachmittags, besuchten 27 Mitglieder die Kruppsche »Friedrich-Alfred-Hütte« in Rheinhausen, gleichzeitig 19 weitere die »Rheinischen Stahlwerke Duisburg-Meiderich».

Am Sonnabend, den 18. Sept., vormittags, war 25 Herren Gelegenheit geboten das Eisenforschungsinstitut Düsseldorf zu besichtigen.

Gleichzeitig konnten 19 Mitglieder in kleinen Gruppen Zechen der Gute Hoffnungs-Hütte, Oberhausen, befahren.

Am Sonnabend nachmittag führte Herr Bergassessor Dr. Kukuk durch die Sammlungen der Berggewerkschaftskasse in Bochum und gab einen Überblick über die Entstehung der Bergschule und der Sammlungen.

Allen Werksleitungen und allen Herren, die die Besichtigungen führten oder unterstützten, sei hierdurch nochmals der Dank der Gesellschaft ausgesprochen.

Ramdohr.

Referate über die in den wissenschaftlichen Sitzungen gehaltenen Vorträge.

1. Sitzung.

Donnerstag, den 16. September 1926, vormittags 9 Uhr.

Vorsitzender: Prof. Dr. A. Johnsen-Berlin.

F. Rinne-Leipzig: Über künstlich und natürlich umgeformtes Steinsalz und seine Rekristallisation.

Es handelt sich bei den in der Überschrift erwähnten Verhältnissen um zwei besonders hervorstechende Eigenschaften des Steinsalzes und, beiläufig gesagt, auch des Sylvins; es stellen diese Salze in mechanischer Hinsicht in der Tat gewissermaßen Parallelfälle zu den geschmeidigen Metallen vor.

I.

Was die künstliche Deformation des Steinsalzes anlangt, so ist woh einem jeden Mineralogen der Versuch aus eigener Erfahrung vertraut, längliche Spaltstücke des Materials zu biegen oder zu drillen, ein Vorgang, der, wie bekannt, bei etwas erhöhter Temperatur oder bei Ausführung im Wasser überraschend leicht vor sich geht bis zu dem Ergebnis des Milchschen

---

[1]) Inzwischen hat sich der Vorstand entschlossen, die Einladung von Herrn Milch nach Breslau anzunehmen.

kristallographischen Scherzes, die chemische Formel *NaCl* aus gebogenen Spaltstücken von Steinsalz zu formen. Das Material bleibt bei solchen starken Deformationen klar durchsichtig, zum Zeichen, daß dabei keine mit Hilfe gewöhnlicher Optik wahrnehmbare Risse entstanden sind. Stellt man in solchen Präparaten Spaltrisse künstlich her, so zeigen sie einen kontinuierlichen den Umrissen angepaßten Verlauf. Das Lauediagramm erweist sich asteristisch und zwar, wie ich hinzufügen kann, mit einer Strahlenlänge und Bandformung, die sich völlig durch den jeweiligen Biegungsgrad ergibt, so daß man sonstiger Erklärungen des in Rede stehenden Asterismus nicht bedarf.

Zu noch weitergehenden Umformungen gelangt man bei einer Einbettung der Steinsalzspaltstücke in Kupferhülsen, die außer dem Versuchsobjekt mit Paraffin, Alaun oder Blei beschickt und einer Pressung ausgesetzt werden. Begnügt man sich mit einer geringen Zusammendrückung, so entnimmt man dem Druckgefäß nach dem Befreien des Steinsalzes von seiner Umhüllung Gebilde, die, wechselnd mit der kristallographischen Lage der Spaltstücke zur Preßrichtung, als geometrisch trigonale, rhombische, monokline oder trikline Körper erscheinen und dabei mehr oder minder verrundete Kanten und Flächen aufweisen. Die ganze Erscheinung solcher Druckkörper weist recht deutlich den Charakter mechanisch gequälten Materials auf. Bei schneller Ausführung des Versuches kommt es zu Rißbildungen im Steinsalz und damit zu einer mehr oder minder weitgehenden weißlichen Trübung.

Preßt man die Hülsen noch stärker zusammen, was bei Verwendung von geglühtem Kupfer als Mantelmaterial und zugleich allmählicher Beanspruchung in sehr weitgehendem Maße möglich ist, so wird das Steinsalz ungemein stark deformiert ohne seinen Zusammenhalt zu verlieren. Die entstandenen ausgeprägt plattigen Erzeugnisse lassen gelegentlich einen sich spitz auskeilenden Rand erkennen, der meißelartig in die Umhüllung eindrang. Die Oberfläche der Platten ist wellig ausgestaltet, wohl entsprechend dem Helmholtzschen Prinzip der Ausbildung von Grenzflächen sich aneinander herbewegender Körper, und zwar hier unter den besonderen Bedingungen einer radialen Wanderung der gepreßten Massen. Die Mächtigkeit der Präparate wechselt, gelegentlich wird sie örtlich gleich Null, d. h. die Platten sind löcherig durchgequetscht. Im allgemeinen bleibt die Durchsichtigkeit erhalten. Zudem zeigen die Präparate keine irgend beträchtlichen optischen Anomalien, sehr im Gegensatz zu dem ohne Umhüllung bei gewöhnlicher Temperatur gedrückten Steinsalz, daß sich aus Translationssystemen mit kräftiger Doppelbrechung zusammensetzt.

II.

Ausgezeichnete künstliche Rekristallisationen an gebogenem Steinsalz sind durch Groß und Kindt bekannt gegeben. Man kann die Erscheinung vielleicht als die der Sammelkristallisation einer unendlichen Zahl gespannter, nicht ganz paralleler Kristallteile auffassen. Oberflächlich erscheinen solche rekristallisierten Partien etwas matt gegenüber den glatten noch nicht umgebauten Teilen der Präparate. Die vorher von Stelle zu Stelle gekrümmte Spaltbarkeit wird völlig gleichmäßig und das asteristische Röntgenbild durch ein mehr oder minder normales ersetzt.

Einen weiteren Anhalt für trockene Sammelkristallisation gewinnt man durch den Vergleich von Laueaufnahmen an fein gepulvertem, also mechanisch

kräftig beanspruchtem und danach plattenförmig gepreßtem Steinsalz vor und nach dem Tempern. Liefern die nicht erhitzten Proben auf der photographischen Platte lediglich eine diffuse optische Wirkung um den Einstich des Primärstahles, so zeigen sich in dem einige Stunden mäßig hocherhitztem Steinsalz die Einstiche der einzelnen Sekundärstrahlen in wirrer Aggregierung mit allmählich wachsender Deutlichkeit. Der Sylvin liefert solche Anzeichen der Rekristallisation schon bei Zimmertemperatur nach der kurzen Zeit einiger Tage, Steinsalz auch bei niederen Wärmegraden, nämlich bereits bei 100° C in derselben Zeit.

III.

Die natürlichen Deformationen von Steinsalzlagerstätten sind sehr bekannte und drastische Erscheinungen; es gibt wohl kein Material, das die mechanischen Umstände der Lagerfaltung, Zerrung und Stauchung in mannigfaltigerer Art als das Steinsalz zeigt. Im Gegensatz dazu treten bei der Betrachtung der einzelnen Kristalle solcher dislozierten Lagerteile die bei manchen anderen Stoffen üblichen Zeichen für natürliche mechanische Beanspruchung wie Biegung, Stauchung, Zerrung, Translationen, optische Differenzierungen im allgemeinen beim Steinsalz nicht, oder wenigstens nicht in großer Verbreitung heraus. Immerhin findet man solche Erscheinungen gelegentlich bei Steinsalz und auch Sylvin dort, wo diese in tonigen Mitteln lagern, so stellenweise bei den mächtig dislozierten Hartsalzen des Vorkommens von »Glückauf« Sondershausen. Die betreffenden Proben, die Naumann geschildert hat, zeigen im mikroskopischen Bilde eine typische Durchbewegungstextur nach Art kristalliner Schiefer.

Ein wesentlicher Grund dieses Zurücktretens mechanischer Umstände an den einzelnen Kristallen auch bei offensichtlich tektonisch stark beanspruchten Lagerstätten wird darin liegen, daß, gerade wie es bei den Metallen geschieht, die Deformationscharaktere durch eine nachträgliche Rekristallisation verwischt werden. Bei den Salzen wird im übrigen hierbei eine humide Sammelkristallisation, also ein Lösungsumsatz, gewirkt haben. Es ist anzunehmen, daß z. B. die Absätze in dem deutschen Zechsteinsalzsee sich in grusiger Form vollzogen und nicht nach Art der jetzt so oft vorliegenden grobkörnigen, klaren Aggregate. Das spätige Aussehen der in Rede stehenden Salzmassen ist wohl erst nachträglich durch Kornvergröberung im Lösungsumsatz zustande gekommen. Natürlich folgt die Spaltbarkeit dem jetzt vorliegenden kristallographischen Gefüge und letzterem entsprechend sind auch die zarten Einschlüsse oft angeordnet.

Im selben Sinne möchte ich die einzeln im Ton der Bohrkerne von Gräfentonna in Thüringen liegenden Steinsalzkristalle deuten, die in so ungemein ausgeprägter Art die Formmerkmale einer mechanischen Deformation aufweisen. In der Hinsicht ähneln sie durchaus den erwähnten künstlich deformierten Steinsalzkristallen. Bei einer Beschreibung der Gebilde hob ich seinerzeit bereits den eigenartigen Umstand heraus, daß die Spaltrisse nicht wie die Kristallform verbogen erscheinen, sondern an der äußeren Begrenzung unter schiefen Winkeln absetzen, dabei indes einheitlich durch die ganze Masse des Kristalls hindurchgehen. Ebenso liegen die Verhältnisse bezüglich der zarten staubförmigen Einschlüsse in den Gräfentonnaer Kristallen. Alle diese Umstände lassen sich nunmehr sehr wohl unter Annahme einer nachträg-

lichen Vereinheitlichung der durch den Gebirgsdruck deformierten Kristalle, also als Rekristallisation erklären.

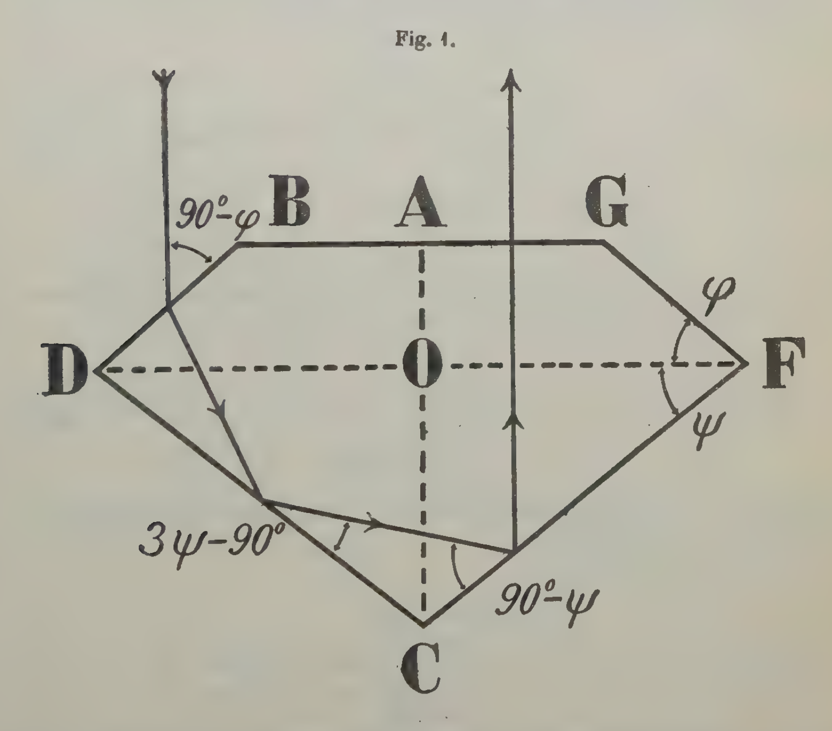
An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Schiebold, Schmidt (Leoben), Rinne, Ramdohr, Bernauer.

A. Johnsen-Berlin: Form und Brillanz der Brillanten[1]).

Die häufigste Form, die der Diamant heutzutage als Schmuckstein erhält, ist der sogenannte »dreifache Brillantschnitt«. Der Oberteil zeigt außer der Tafel drei Etagen gleichgeneigter Facetten: 8 Sternfacetten, 8 Hauptfacetten, und 16 Rundistfacetten. Der Unterteil besitzt 16 Rundistfacetten und 8 Hauptfacetten; die Kalette wird neuerdings fortgelassen, da sie den optischen Effekt beeinträchtigt.

Mit dieser Definition des dreifachen Brillantschnittes ist noch nichts über die Winkel zwischen den Facetten und über das Größenverhältnis der

Fig. 1.



verschiedenen Durchmesser ausgesagt. Man kann daher fragen, welche Werte für die optischen Wirkungen am günstigsten sind. Diese Wirkungen bestehen in Brillanz und Farbenspiel. Ich untersuche nur die Brillanz und fordere dafür von der Brillantform folgendes: Ein monochromatischer Lichtstrahl, der parallel der Tafelnormale AC (Fig. 1) auf eine obere Hauptfacette BD fällt, soll von der unteren Hauptfacette CD und dann

1) Ausführlich in Sitzungsber. Pr. Akad. d. Wiss., Heft XXIII, 322—330 (1926).

von der unteren Hauptfacette CF total reflektiert werden und hierauf aus der Tafel wieder parallel der Tafelnormale austreten.

Die Untersuchung wird nur für den zentralen Profilschnitt der Fig. 1 durchgeführt, der die Tafel BG, die oberen Hauptfacetten BD und FG sowie die unteren Hauptfacetten CD und CF senkrecht schneidet, so daß φ und ψ die Winkel zwischen der Rundistebene DF und einer oberen bzw. unteren Hauptfacette bedeuten.

Die Untersuchung läuft auf die Beantwortung zweier Fragen hinaus:

Erste Frage (Fig. 1).

Welche Winkel φ und ψ bewirken den geforderten Strahlengang? Zur Vereinfachung der etwas verwickelten mathematischen Ausdrücke werden die Funktionen durch die Buchstaben f und F symbolisiert, was zur Kennzeichnung des Gedankenganges genügt.

Zunächst ist ohne weiteres klar, daß

$$(0) \quad \ldots \ldots \quad \begin{cases} 0^\circ < \varphi < 90^\circ \\ 0^\circ < \psi < 90^\circ \end{cases}$$

Sodann findet man, wenn n einen Brechungsindex des Diamanten bedeutet, aus Fig. 1

$$(1) \quad \ldots \ldots \quad \varphi = f_1(n, \psi)$$

$$(2) \quad \ldots \ldots \quad \psi = f_2(n, \varphi).$$

Um festzustellen, ob die Funktionen f_1 und f_2 ein Maximum oder Minimum haben, setzt man ihre Differentialquotienten gleich Null, also

$$(3) \quad \ldots \ldots \quad \begin{cases} \dfrac{df_1(\psi)}{d\psi} = 0 \\ \dfrac{df_2(\varphi)}{d\varphi} = 0\,. \end{cases}$$

Es ergibt sich dann, daß keinerlei Maximum oder Minimum vorhanden ist; mit steigendem φ fällt ψ stetig.

Aus (2) und (3) folgt

$$(4) \quad \ldots \ldots \quad \psi < 45^\circ 0' 0''.$$

Als Bedingung für Totalreflexion an CF und CD ergibt sich

$$(5) \quad \ldots \ldots \quad \begin{cases} \psi > f_3(J) \\ \psi < f_4(J), \end{cases}$$

wo J den Grenzwinkel der Totalreflexion bedeutet.

Aus alledem folgt

$$(6) \quad \ldots \ldots \quad \psi > f_5(n).$$

Dann berechnet sich für die D-Linie, wenn $n_D = 2{,}4175$ und $J_D = 24^\circ 26'$ ist, $45^\circ > \psi > 28^\circ 36\tfrac{1}{2}'$ und man erhält die folgende Tabelle:

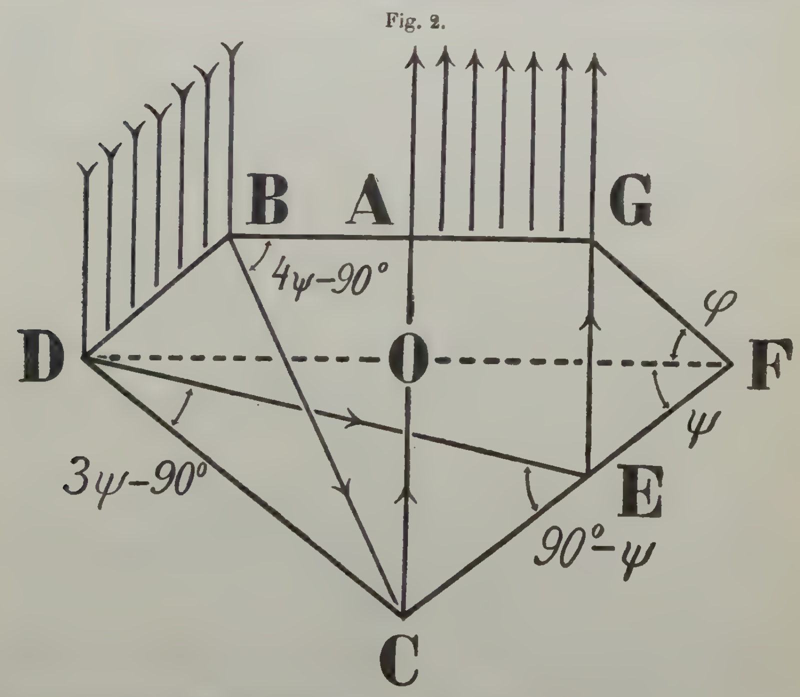
Tabelle.

φ	ψ
0° 0′	45° 0′
26 43	41 0
39 1½	39 1½
41 7	38 40
42 6	38 30
45 0	38 0
61 19	35 0
84 18	30 0
90 0	28 36½

Zweite Frage (Fig. 2).

Wir fügen den bisherigen Forderungen noch folgende hinzu. Es sollen alle auf eine Hauptfacette BD fallenden Strahlen aus der Tafel austreten und

Fig. 2.



alle auf die Tafel fallenden Strahlen aus den oberen Hauptfacetten austreten. Das läuft darauf hinaus, daß wir für die beiden äußersten Strahlen, die auf B und D auffallen, den Strahlengang BCA und den Strahlengang DEG fordern. Hieran knüpft sich nun unsere zweite Frage: Welche Größenverhältnisse der verschiedenen Durchmesser bewirken den geforderten Strahlengang BCA und DEG? Jeder der beiden geforderten Strahlengänge BCA und DEG liefert eine Gleichung für die Fig. 2, nämlich

(I) . . . . $\frac{AO}{CO} = F_1(\varphi, \psi)$

und

(II) . . . . $\frac{AO}{CO} = F_2(\varphi, \psi)$.

Aus (I) und (II) folgt

(III) . . . . $F_1(\varphi, \psi) = F_2(\varphi, \psi)$.

Löst man (III) nach φ auf, so ergibt sich

(IV) . . . . $\varphi = F(\psi)$.

Aus (1) und (IV) erhält man

(V) . . . . $f_1(n, \psi) = F(\psi)$.

Löst man (V) nach ψ auf, so ergibt sich schließlich die kubische Gleichung

(VI) . . . . $\psi = F'(n)$.

Von den drei Wurzeln von (VI) kommt nur eine in Betracht; sie liefert für Natriumlicht $\psi = 38^\circ 40'$. Setzt man diesen ψ-Wert in (1) ein, so wird $\varphi = 41^\circ 7'$. Diese eindeutigen Werte von φ und ψ ergeben, wenn wir sie in (I) oder (II) einsetzen, $\frac{AO}{CO} = \frac{1}{2{,}09}$, woraus sich an Hand der Fig. 2 alle übrigen Größenverhältnisse leicht ausrechnen lassen.

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung sei dreierlei hervorgehoben:

1. Es gibt nur eine einzige Form für höchste Brillanz.
2. Diese Form läßt kein Licht aus dem Unterteil austreten.
3. Die Dicke des Oberteils verhält sich zu der des Unterteils wie 1 : 2, was die Praktik schon seit 200 Jahren ergeben hat.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Rinne, Rösch, Johnsen, Schloßmacher.

P. Niggli-Zürich: Vergleichende Kristallmorphologie.

An Hand von Lichtbildern und Figurenzusammenstellungen wurde über systematische, vergleichende, kristallmorphologische Studien berichtet, wie sie in der Zeitschrift für Kristallographie 68, Heft 1/2 und in dem Lehrbuch der Mineralogie 2, 2. Auflage, näher dargelegt sind.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Rinne, Schiebold, Johnsen, Niggli.

K. Spangenberg-Kiel: Die beim Brennen von Kaolin entstehenden Phasen.

Über den Entwässerungsvorgang des Kaolins weiß man nicht viel mehr, als daß das Mineral bei etwa 550° sein Wasser verliert, was sich auf der Erhitzungskurve durch einen deutlichen endothermen Effekt kennzeichnet. Über die Natur des dabei entstehenden Entwässerungsproduktes ist man aber bisher

ebensowenig unterrichtet, wie man genau weiß, welcher Reaktion die starke exotherme Erscheinung auf der Erhitzungskurve bei etwas über 900° zuzuschreiben ist. Sowohl Polymerisation (d. i. Kristallisation) der nach dem Entwässern »amorph« vorliegenden Tonerde wie auch Sillimanitbildung werden hierbei vermutet. Bisher sind nur wenige Daten zu diesen Streitfragen an mineralogisch eindeutig charakterisiertem, noch seltenere an gut kristallisiertem Material erhalten worden. In Gemeinschaft mit Fräulein I. Rhode wurden daher an Pholerit von Neurode in Schlesien, einem chemisch wohlbekannten reinen Material, dessen Nakritblättchen eine mittlere Größe von etwa 0,030 mm besitzen, die folgenden Versuche zur Aufklärung der noch offenen Fragen unternommen.

1. Entwässerungsvorgang. In Übereinstimmung mit einigen der älteren Autoren[1]) wurde der Beginn der Wasserabgabe, tiefer als der Haltepunkt auf der Erhitzungskurve angibt, bei etwa 430° ± 10°, gefunden. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist bei diesen Temperaturen außerordentlich langsam, bei 440° werden in 48 Stunden erst etwa ein Viertel des Gesamtwassergehalts abgegeben. Bei höheren Temperaturen steigert sich die Geschwindigkeit beträchtlich, so wird bei 650° bereits in einer Stunde so gut wie alles Wasser entbunden; ein geringer Rest, etwa 0,5%, d. h. etwa 3% des gesamten H_2O bleibt jedoch auch dann noch, selbst bei langer Dauer des Glühens festgehalten und verliert sich erst, wenn der als Brennprodukt zunächst entstehende »Metanakrit« bei über 860° in einen anderen Zustand übergeht. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist auch sehr stark von der Korngröße abhängig, ob dies auch mit der Zersetzungstemperatur der Fall ist, konnte mit der rohen Versuchsanordnung nicht bestimmt werden.

2. Metanakrit. Das bei langsamer oder schneller Entwässerung zwischen 430° und 480° auch bei tagelanger Brenndauer entstehende Produkt hat folgende Eigenschaften:

a) Optisch: Es liegt eine äußerlich unverändert erscheinende Pseudomorphose wie etwa bei geglühten Glimmern vor, nur ist das von F. Rinne[2]) als Metanakrit bezeichnete Produkt im Gegensatz zu diesen nach Rinnes röntgenographischer Prüfung ein völlig zusammengestürztes Gitter. Die Lichtbrechung erniedrigt sich mit steigendem Wasserverlust anfangs linear von 1,568 bis zu 1,535, wenn der Glühverlust etwa 10% beträgt; von da an sinkt die Lichtbrechung schneller bis zu 1,464. Die Doppelbrechung der Blättchen bleibt hierbei vollkommen erhalten. Die Blättchen erscheinen bisweilen parallel der Blätterung aufgerissen. Daß das Material optisch einachsig geworden ist, hat bereits F. Rinne hervorgehoben.

b) Chemischer Abbau. Die Metanakritphase ist dadurch besonders gekennzeichnet, wie insbesondere seit Sokoloffs[3]) Untersuchungen an »Kaolinen« bekannt ist, daß sie bei Behandlung mit heißer Salzsäure leicht in Lösung gehendes Al_2O_3 enthält. Dieser unter vollkommener Erhaltung der äußeren Form sich vollziehende chemische Abbau (12stündige Behandlung mit 6%iger HCl im Wasserbade) führt bei vollkommen entwässertem Nakrit ein Mol

1) J. V. Samoiloff bei Tammann und Pape, Zeitschr. f. anorg. Chem. **127**, 45, sowie H. S. Houldsworth und J. W. Cobb, Transact. Ceramic. Soc. London, **22**, 118.
2) F. Rinne, Zeitschr. f. Krist. **61**, 120.
3) A. M. Sokoloff, Keramische Rundschau **20**, 365 (1912).

Al_2O_3 auf zwei Mol H_2O in Lösung. Niedriger entwässerte Produkte liefern scheinbar einen Überschuß an Al_2O_3 in der Lösung, der sich daraus erklärt, daß das H_2O, das dem löslichen Al_2O_3 entspricht, zum Teil von dem Metanakrit sehr fest gehalten wird. Durch Behandeln eines solchen nur teilweise entwässerten und dann abgebauten Produktes mit Sodalösung (zweifach normal, 6 Stunden im Wasserbade) läßt sich die vom Al_2O_3-Abbau übrig gebliebene, in der Form des Ausgangsmateriales erhaltene SiO_2 in Lösung bringen, so daß sich der im Innern noch vorhanden gewesene Kern unzersetzten, nicht entwässerten Pholerits zeigt. Die Langsamkeit der Entwässerungsreaktion erscheint darin begründet, daß durch die mit ihren starken Restkräften das H_2O noch festhaltende Metanakrithülle die vom unzersetzten Kern herkommenden H_2O-Moleküle hindurch diffundieren müssen.

Die Lichtbrechung des mit HCl behandelten Al_2O_3 freien SiO_2-Skelettes (Metanakrit-Kieselsäure) ist bis auf 1,440 heruntergegangen. Die Analogie mit den Abbauprodukten, die F. Rinne[1]) bei der künstlichen Baueritisierung der Glimmer erhalten hat, ist auffallend, nur lassen sich bei den Glimmern die Kieselsäurereste anscheinend auch ohne vorheriges Glühen erzeugen. Die Metanakritkieselsäure läßt sich leicht mit Methylenblau anfärben, sie hat eine deutliche Doppelbrechung, die aber beim Einbetten in Flüssigkeiten ähnlicher Lichtbrechung je nach deren inneren Reibung schnell oder erst nach Tagen verschwindet, weil die Flüssigkeit in das molekulare Gefüge eindringt. Es liegt hier ganz deutlich ein Fall von Schichtendoppelbrechung vor, die nach O. Wiener negativen Charakter haben muß[2]).

c) Das Existenzgebiet der Metanakritphase ist nach oben begrenzt durch einen bei etwa 860° festgestellten allmählichen, bei höherer Temperatur schnell erfolgenden Übergang in die nächste Stufe (Brennprodukt II).

3. Im Temperaturbereich von 850—1200°. Der Übergang von Metanakrit in das Brennprodukt II ist durch folgende Erscheinungen deutlich gekennzeichnet:

a) Bei schnellem Erhitzen erscheint auf der Erhitzungskurve ein stark exothermer Effekt.

b) Ein bei 860° ± 10° 96 Stunden lang geglühtes Produkt ergab ebenso wie ein solches, das 48 Stunden bei 920° ± 10° geglüht war, ein deutliches Pulverröntgenogramm.

c) Die vorher leicht lösliche Tonerde ist unlöslich in HCl geworden. Die beiden unter b) erwähnten Glühprodukte ließen sich überhaupt nicht mehr, ein bei 860° nur 48 Stunden geglühter Metanakrit ließ sich nur noch zum Teil abbauen.

d) Die Lichtbrechung der Blättchen, die natürlich der Form nach erhalten bleiben, steigt plötzlich bis auf 1,530.

e) Bei einer Behandlung mit 10%iger $NaOH$ im Wasserbade unter Rühren bildet sich, indem ein erheblicher Teil SiO_2 und ein geringerer Al_2O_3 in

---

1) F. Rinne, N. Jahrb. f. Min., BB. 39, 410.

2) H. Kautsky und G. Herzberg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 147, 81, haben in ihren interessanten Untersuchungen auf die Häufigkeit derartiger Phasenzustände hingewiesen. Sie übersahen bei der Annahme (S. 87), daß die Doppelbrechung, weil negativen Charakters, in der Anisotropie der Lamellen selbst begründet sein müsse, die Existenz von Schichtendoppelbrechung, für die die von ihnen aufgeführten Beispiele unertsuchenswert sein dürften.

Lösung geht, ein Reaktionsprodukt, das SiO_2-ärmer als Metanakrit ist und Na_2O in permutitischer Weise angelagert enthält. Es ist optisch isotrop, ziemlich hoch lichtbrechend (1,630 kann erreicht werden) und in HCl leicht löslich, auch nach dem Glühen auf 1000°. (Metanakrit verhält sich gegen $NaOH$-Behandlung ähnlich.)

f) Eine mehrstündige Behandlung mit Na_2CO_3-Lösung vermochte im Gegensatz zu Befunden am geglühten Talk[1]) keine wesentlichen Mengen von SiO_2 in Lösung zu bringen.

g) Bei mehrstündigem Behandeln mit kaltem verdünnten NH_4HF_2 wird SiO_2 und Al_2O_3 nahezu gleichmäßig schnell gelöst.

h) Durch mehrfaches Abrauchen mit H_2SO_4 ist ein Herauslösen von Al_2O_3 nicht, wohl aber mit $KHSO_4$-Schmelze zu erzielen. Es hinterbleibt dann eine optisch isotrope ($n \sim 1,440$) Pseudomorphose von SiO_2.

4. Im Temperaturbereich oberhalb 1200°.

Gegenüber dem vorigen ist dieses Brennprodukt III gekennzeichnet:

a) Durch eine plötzlich auf 1,56—1,57 steigende Lichtbrechung.

b) Dadurch, daß bei einer $NaOH$-Behandlung, die der beim vorigen gleicht, keine Na-Anlagerung mehr erfolgt, so daß kein permutitisches Produkt entsteht. Es löst sich im wesentlichen SiO_2, ohne daß in den einzelnen Fällen ein chemisch definierter Rückstand bleibt. Seine Zusammensetzung schwankt vielmehr zwischen Sillimanit und Mullit.

c) Bei einer Behandlung mit verdünntem NH_4HF_2 ist das Produkt wesentlich schwerer angreifbar als II und gibt SiO_2 ab, so daß wieder ein zwischen Sillimanit und Mullit in der Zusammensetzung schwankender Rückstand erhalten wird.

d) Der Rückstand von der $NaOH$-Behandlung verhält sich beim Glühen anders als der vom Brennpunkt II; mit $KHSO_4$-Schmelze zeigt sich kein Unterschied gegenüber II.

Die Untersuchungen über die Natur der das Brennprodukt II und III aufbauenden Phasen sind noch nicht abgeschlossen. Es kann sich bei dem exothermen Vorgang, der Produkt II aus Metanakrit bildet, nicht um Sillimanit handeln, wenn die von W. Eitel[2]) aus mehrfachen triftigen Gründen geltend gemachte stark endotherme Bildungsweise dieses Minerals zutrifft. Die Daten von Tschernobaeff und Wologdine[3]) dürfen aber als Beweis für die endotherme Bildung von Al_2SiO_5 nur mit Vorsicht herangezogen werden, weil dieser nicht mit Sillimanit, sondern mit »kaolin anhydre« gearbeitet hat und auch nur für diesen seine Aussage geltend macht. Nach Vorstehendem ist es nicht möglich zu entscheiden, welches Brennprodukt diesen Untersuchungen zugrunde gelegen hat.

Wenn aber der bei etwa 900° beobachtete exotherme Effekt nicht der Sillimanitbildung zuzuschreiben ist, dann kann es sich hierbei nur um die Kristallisationswärme von SiO_2 (wohl Tridymit) und Al_2O_3 (Korund) handeln, wenn nicht die von verschiedenen Seiten vertretene Ansicht der Bildung eines Silikates $Al_2Si_2O_7$ zu Recht bestehen sollte. Erst oberhalb 1200° wäre dann eine Sillimanitbildung anzunehmen. Sollte dagegen diese doch schon bei 900°

1) F. Malt, Dissert. Leipzig 1913.
2) Keramische Rundschau **34**, 633 (1926).
3) Compt. rend. **154**, 206 (1912).

beginnen, so müßte der Unterschied zwischen Brennprodukt II und III nur ein durch plötzlich stark einsetzende Sammelkristallisation hervorgerufener Korngrößeneffekt sein. Eine Entscheidung müßte zwischen beiden Möglichkeiten durch genaue Vergleichung von Röntgenogrammen der Brennpunkte II und III sowie durch den Versuch, oberhalb 1200° einen etwaigen endothermen Effekt der Sillimanitbildung zu beobachten, herbeigeführt werden.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Rose, Salmang, Spangenberg, Bernauer, Rinne, Hlawatsch, Schloßmacher, Johnsen.

Boris Popoff-Riga: Die Erscheinung der Strahlungskristallisation.

Es werden die Ergebnisse von Untersuchungen wiedergegeben, die an Sphärokristallen mit Faserdrillung, vor allem an Sphärokristallen der verschiedenen Modifikationen des Malonamids und des Resorcins[1]), z. T. aber auch an denen anderer Substanzen, bei ihrer Entstehung aus dem Schmelzfluß, zwischen Objekt- und Deckglas, ausgeführt wurden. Es zeigte sich, daß die große Regelmäßigkeit in der Anordnung analog orientierter Einzelteile verschiedener Sphärokristallfasern nur eine Folge ihrer gemeinsamen Abhängigkeit von einem orientierenden, urkeimartigen Zentralkern sein kann. Dies führte zum genaueren Studium des Urkeimgebietes und es konnten bei den untersuchten Substanzen in entsprechend behandelten Präparaten eigentümliche gleichfalls sphärokristallin gebaute Zentralkörper entdeckt werden, deren Ausbildung und Form jedesmal der kristallographischen Symmetrie der angewandten Substanzen zu entsprechen schien. Die den Zentralkörper aufbauenden Kristallfasern waren dabei immer in kristallographisch anderen Richtungen gestreckt als die Fasern des umgebenden Außenteiles des betreffenden Sphärokristalles. Durchschnitte parallel zu den Symmetrieebenen, die sich durch diese Zentralkörper legen ließen, ergaben meist zweiblattartige Figuren, deren Entstehung sich durch die Annahme erklären läßt, daß ein zu strahligem Wachstum befähigter Urkeim in mehreren bestimmten kristallographisch verschiedenen Richtungen kristallographisch entsprechend gestreckte Kristallfäden anschießen läßt, deren Einzelteile die dem Urkeim eigenen Strahlungseigenschaften besitzen und daß kristallographisch verschieden gestreckte Kristallfäden auch verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten besitzen. Die verschiedenen Geschwindigkeitsverhältnissen entsprechenden konchoidenähnlichen Begegnungskurven sind graphisch leicht zu konstruieren.

Um das Vorhandensein eines strahlungsartigen Kristallisationsvorganges zu beweisen, wurden mehrere Versuche angestellt. Einem wachsenden Sphärokristall der optisch zweiachsig-positiven Modifikation des Malonamids wurde ein von aneinanderstoßenden Dampfblasen gebildeter, kleine Öffnungen besitzender Schirm entgegengestellt, und es konnte gezeigt werden, daß jedes kleine Faserbündelchen nach dem Durchgang durch eine Schirmöffnung sich wieder zu einem regelmäßigen Sphärokristall entwickelt, dessen Zentrum mit der entsprechenden Öffnung des Schirmes zusammenfällt. Ferner gelang es mit Hilfe eines zu diesem Zwecke gebauten Kristallisationstisches eine Ablenkung der Anwachsrichtung eines parallelen Faserbündels eines Sphäro-

1) Vgl. Fred. Wallerant, Sur les enroulements hélicoidaux etc. Bull. Soc. Franc. Min. 30, Nr. 2.

kristalles beim Übergang in ein Gebiet anderer (größerer oder kleinerer) Wachstumsgeschwindigkeit zu erhalten, die als eine der Brechung analoge Erscheinung zu betrachten ist. Besonders schön gestalteten sich Versuche mit ganzen Sphärokristallen, deren Zentren auf die Grenze zweier Gebiete verschiedener Wachstumsgeschwindigkeit eingestellt wurden. Man erhielt auf diese Weise eine Ablenkung, gleichzeitig sowohl zum als auch vom Einfallslot auf die Grenzebene der Wachstumsgeschwindigkeitsgebiete, was eine sehr charakteristische Verzerrung der normalen Sphärokristallstruktur mit sich brachte.

Es lassen sich die Hauptergebnisse der Untersuchung in folgendem zusammenfassen:

Der Kristallisationsvorgang, der zur Bildung aller echten Sphärokristalle führt, wird, wie auch die gewöhnliche Kristallbildung, durch die Entstehung von Kristallkeimen eingeleitet, die infolge besonderer Wachstumsbedingungen zu strahligem Wachstum befähigt sind, das sich in einer strahligen Anlagerung dem Urkeim ähnlicher, gleichfalls zu strahligem Weiterwachsen befähigter Einzelteile bekundet. Das Wachstum findet in bestimmten bevorzugten Richtungen statt, die den Achsen der wichtigsten Zonen zu entsprechen scheinen. In diesen Richtungen geschieht die Faserentwicklung. Kristallographisch verschiedenen Richtungen entsprechen verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten, wobei infolge des strahligen Charakters der Erscheinung die langsamer anwachsenden Ausbildungsformen von den schneller anwachsenden umhüllt und gleichsam erstickt werden, so daß zuletzt nur die Ausbildungsform mit der größten Wachstumsgeschwindigkeit zur alleinigen Ausbildung gelangt. Es bildet sich auf diese Weise ein anfänglich ziemlich kompliziert begrenzter, nabelartige Vertiefungen tragender Körper, dessen Form bei weiterem Fortwachsen sich aber immer mehr und mehr der Kugelform nähert. Der ideale Endkörper der Strahlungskristallisation ist immer eine Kugel, deren Oberfläche immer eine Oberfläche der größten Wachstumsgeschwindigkeit ist und hierin liegt vielleicht der größte Unterschied zwischen den Gestalten, welche die normale Kristallisation einerseits und die Strahlungskristallisation andererseits zeitigt.

Der Ausdruck Strahlungskristallisation soll nicht allzu wörtlich genommen werden. Er trifft nur das Äußere der Erscheinung. Wie letztere in ihren Einzelheiten vor sich geht und zu deuten ist, wie sie mit unseren Vorstellungen von dem kristallinen Bau in Einklang zu bringen ist und was die Ursachen sind, die sie ins Leben rufen, sind Fragen, die nur ein weiteres Studium der Erscheinung zu beantworten imstande sein wird.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Rösch, Popoff, Johnsen.

W. Hartwig-Berlin: Die Kristallstruktur von Berzelianit.

Die Untersuchung geschah auf röntgenographischem Wege nach der Debye-Scherrer-Methode in einer Kamera von ungefähr 180 mm innerem Umfang. Die Strahlung wurde einer Siegbahn-Hadding-Röhre mit Kupferantikathode entnommen.

Es wurde eine Stufe des bekanntesten Vorkommens von Skrikerum in Smaland benutzt, in der das Selenkupfer in fein verteilter Form in grobspätigem Kalkspat enthalten war. Der Kalkspat wurde mit verdünnter Essigsäure entfernt; das erhaltene Pulver konnte ohne weiteres zur Aufnahme

benutzt werden. Die chemische Analyse (durch Frl. Dr. Bendig vom Min. Inst. der Univ. Berlin) ergab neben Beimengungen von Schwefel und Silber einen Kupfergehalt, der ungefähr der Formel Cu_2Se entspricht.

Die Auswertung des Films ließ eine kubische Struktur sowie das völlige Verschwinden der Reflexe von Flächen mit gemischten Indizes erkennen, also auf ein flächenzentriertes Gitter schließen. Damit ist zugleich auch eine Atomanordnung nach Art des Cuprits Cu_2O ausgeschlossen, weil bei diesem ein raumzentriertes Gitter vorliegt und deshalb auch gewisse Flächen mit gemischten Indizes reflektieren. Die nächst wahrscheinliche Struktur ist die des Flußspattypus, also mit einer Atomanordnung $Se\{0\ 0\ 0\}$, $2\,Cu\{\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4},\ \frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\}$.

Die Untersuchung des Strukturfaktors für die einzelnen Flächenarten bei diesem Typus läßt erkennen, daß die Reflexe mit der $\Sigma_{hkl} = 4p + 2$ (p = ganze Zahl) stark geschwächt werden, während bei $\Sigma_{hkl} = 4p$ maximale Verstärkung eintritt. In der Tat ergibt nun die Aufnahme eine Verteilung der Reflexintensitäten nach diesem Typus:

Starke Linien für die Indexquadratsumme = 8, 16, 24, 32 ...
weniger starke für = 3, 11, 19, 27 ...
schwache bis verschwindende für = 12, 20, 36 ...

mit guter Übereinstimmung der geschätzten und der berechneten Intensitäten.

Die Kantenlänge des Elementarwürfels (mit vier Molekülen Cu_2Se) ergibt sich zu

$$5{,}731 \pm 0{,}008\ \text{A}.$$

Zum Vergleich wurde noch eine Aufnahme von künstlichem Cu_2Se gemacht. Die Synthese geschah durch Erhitzen einer Mischung von CuO und Se im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz. Die Analyse ergab eine sehr gute Übereinstimmung des Kupfergehalts mit dem theoretischen.

Der Film zeigt eine mit der des Berzelianits ganz übereinstimmende Verteilung der Intensitäten, doch ergibt sich die Gitterkonstante etwas anders nämlich zu

$$5{,}748 \pm 0{,}005\ \text{A}.$$

Dies ist bei der Anwesenheit anderer Elemente in dem Mischkristall Berzelianit nicht weiter verwunderlich. Diese Aufnahme bestätigt zugleich eine frühere Untersuchung von W. P. Davey[1]), der für künstliches Cu_2Se ebenfalls Fluoritstruktur und eine El.-Würfelkante = 5,751 ± 0,007 A gefunden hat.

2. Sitzung.

Donnerstag, den 16. September, nachmittags 3 Uhr 45 Min.

Vorsitzender: Prof. Dr. P. Niggli-Zürich.

J. J. P. Valeton: Über eine neue Arbeitsmethode für Kristallwachstums- und Auflösungsversuche.

Es wurde eine neue Versuchsanordnung für Wachstums- und Auflösungsversuche beschrieben, bei der die Lösung sich in einer Flasche befindet, die in einem Thermostaten mit sehr genauer und beliebig variabler Temperaturregulierung untergetaucht ist.

1) Phys. Rev. (2) 21, 380 (1923).

Die Rührung erfolgt in der Weise, daß die Flasche dauernd um eine feste Achse rotiert wird. Der zu untersuchende Kristall wird ungefähr in der Mitte der Flasche aufmontiert.

Die Regulierung der Konzentration (Über- oder Untersättigung) erfolgt durch Erniedrigung, bzw. Erhöhung der Temperatur. Bei einer so schwierigen Substanz wie KCl wurde ein einwandfreies Wachstum erzielt, namentlich bei Zusatz von $NaOH$ zu der Lösung.

Beim Ausheilen von abgerundeten Kristallen bedingt ein zu schnelles Wachstum sehr leicht Treppenbildung und ähnliche Störungen. Es soll zunächst besonders die Herstellung von flächenreichen KCl-Kristallen in Angriff genommen werden, zwecks einwandfreier Feststellung des Symmetriecharakters.

In der Diskussion sprach Herr Spangenberg.

F. Bernauer-Charlottenburg: **Einflüsse grob-mechanisch zerteilter Fremdstoffe auf die Kristallisation.**

Bei der Untersuchung kolumbianischer sogenannter Smaragd-»Drillinge«, die wohl als Kontaktmineralien in kohligen Kreideschiefern (dem Nebengestein der smaragdführenden gangartigen Kalkspatmassen) gebildet wurden, lassen sich mancherlei Störungen der Kristallisation erkennen.

1. Wirkungen relativ langsamer Strömungs- oder Diffusionsbewegungen sind angedeutet durch bevorzugtes Wachstum in den Kanten. Hier ist das Konzentrationsgefälle am stärksten; bei großer Zähigkeit bzw. hoher Konzentration erfolgt hier die Weiterkristallisation rascher, als der seitliche Diffusionsausgleich innerhalb der Lösung. Daher eingetiefte Flächen, oft nachträglich ausgeätzt, weil die im Wachsen nachhinkende »Füllmasse« nicht ganz so »massiv« aufgebaut ist, wie das den Kanten entsprechende »Gerüst«.

2. Die Anziehungs- bzw. Richtkräfte des Kristalls selbst bringen es mit sich, daß die Kanten öfters ausgefurcht sind, anschließend an primäre Einlagerungen von Fremdstoffen in den Grenzen der einzelnen Zuwachspyramiden. An diesen Grenzen entstehen beim Wachsen »tote Winkel«, denn die genau im Schnittpunkt zweier Flächen einzufügenden Kristallbausteine setzen das Vorhandensein der rechten und linken halb-rückwärts liegenden Nachbarn ihrer eigenen Anwachsschicht voraus. Überstürztes Wachstum hinterläßt hier Lücken, bzw. es erlaubt Ansammlung von Fremdstoffen; die Verwitterung schafft hier Furchen. (Beispiele: Smaragd, Fluorit; Piperonal.) Auch an den »Begegnungslinien« bei strahliger Kristallisation häufen sich die Fremdstoffe (Vanillin).

3. Die meisten in der Kristallisationsbahn liegenden Fremdkörper verhalten sich anders. Die Adhäsion der Lösung am Kristall schafft bei nicht zu raschem Wachstum zwischen die wachsende Kristalloberfläche und die Fremdkörper eine Flüssigkeitsschicht, die sich dauernd erneuert und so den Fremdkörper vor sich herschiebt. Je rascher das Wachstum, je spitzer die Zuwachspyramide, desto seltener kommt dies zur Auswirkung, desto zahlreicher sind die Einschlüsse (Beispiel: Smaragd, Chiastolith; Benzophenon).

4. Die vor der Kristallisationsfront hergeschobenen Stoffe hinterlassen Störungslinien, Kanäle, z. T. von negativen Kristallflächen begrenzt. Sie stehen im allgemeinen senkrecht zu den Kristallflächen, können aber durch Strömungen usw. flexurartig abgebogen sein. Die Zuwachspyramide einer

jeden Fläche zerfällt so in eine Schar von annähernd parallelen Fasern oder Stengeln, die seitlich mit ihren Raumgittern nicht mehr in vollkommener Weise aneinander passen.

5. Dies erklärt die eigenartigen Polarisationserscheinungen, parallele bunte Zickzackbänder (sogenanntes »Moiree«), die quer zur Faserrichtung verlaufen und beim Drehen des Mikroskoptisches sich verschieben. Ein Schliff, der nicht genau ‖ zur Faserrichtung verläuft, verhält sich wie eine Kombination zweier Quarzkeile, die mit nicht genau parallelen Schwingungsrichtungen übereinandergelegt sind und gemeinsam zwischen + Nikols gedreht werden; man sieht wandernde bunte Streifen.

6. Ähnliche Polarisationsbilder liefern die »optisch gedrillten« Faseraggregate, wie gewisser Chalcedon, Cholesterin u. a. Die auch hier erkennbare Verschiebung der Zickzackbänder beim Drehen des Mikroskoptisches ist wiederum durch die Überlagerung optisch nicht genau paralleler Elemente bedingt, die Bänderung selbst aber durch wirkliche Drillung verursacht, die sich aus den Achsenbildern ergibt. Die Faserung wird besonders deutlich durch den sogenannten Pseudopleochroismus bewiesen; während wir aber beim Smaragd noch eine zusammenhängende Kristallmasse hatten mit vielen annähernd parallelen Kanälen, ist hier das Ganze in mehr selbständige, weniger zusammenhängende Stengel und Fasern aufgelöst, die eigene Kristallumrisse auszubilden scheinen. Soweit hier enantiomorphe, einseitig verdrehte Formen auftreten, können die Elementarkristalle mit diesen Flächen sich aneinander fügen und so zu spiralig angeordneten Aggregaten Anlaß geben. Die Ganghöhe dieser Windungen hängt von der Grösse der Teilkristalle ab und sinkt, wenn zunehmende Unbeweglichkeit der Lösung bzw. Schmelze (zähe Zusatzstoffe oder Unterkühlung!) diese Größe vermindert. Bis zu welchem Grade auch hier die faserige Zerteilung der Kristallmasse durch Fremdkörper bedingt ist, bleibt noch fraglich.

Ausführliche Untersuchungen sind im Druck im N. Jahrb., B.-Bd. LIV und LV.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Valeton, Popoff.

G. Menzer-Berlin: Über die Kristallstruktur von Linneit, einschließlich Polydymit und Sychnodymit.

In der mineralogischen Literatur werden gewöhnlich drei verschiedene Kobalt-Nickel-Polysulfide angeführt:

1. Der Linneit oder Kobaltnickelkies $(Co, Ni)_3S_4$,
2. der Polydymit $(Ni, Fe, Co)_4S_5$ und
3. der Sychnodymit $(Co, Cu, Ni)_4S_5$.

Vor zehn Jahren sprach F. Zambonini die Ansicht aus, daß der Polydymit ein Nickel-Linneit, der Sychnodymit nichts anderes als der Carrollit $CuCo_2S_4$ sei.

Ein geeignetes Mittel, diese Behauptung zu prüfen, ist die Bestimmung der Kristallstrukturen der genannten Mineralien. Ich machte daher Pulveraufnahmen von folgenden Stücken:

1. Linneit von der Schwabengrube bei Müsen,
2. Polydymit von der Grube Grüneau bei Sayn-Altenkirchen,
3. Sychnodymit von der Grube Kohlenbach bei Eiserfeld;

außerdem eine Aufnahme von einem einzelnen Linneit-Kriställchen, das in einer Debye-Kammer gedreht wurde. Carrollit stand mir bisher nicht zur Verfügung.

Es zeigte sich, daß der Linneit ein kubisch-flächenzentriertes Gitter hat mit einer Gitterkonstanten von

$$9{,}398 \pm 0{,}007 \text{ Å}$$

und 8 Molekülen Co_3S_4 im Elementarwürfel. Das Beugungsbild hat überaus große Ähnlichkeit mit dem des Magnetits; nimmt man als Linneit-Formel daher in Analogie mit der Magnetit-Formel $Co^{\cdot\cdot}Co_2^{\cdot\cdot\cdot}S_4$ an, so ist nur eine einzige Raumgruppe möglich, nämlich O_h^7, die zur Spinellstruktur führt. Die 8 zweiwertigen Co-Atome liegen in den Punkten der 8-zähligen Punktlage [[0 0 0]], die 16 dreiwertigen Co-Atome nehmen die 16-zählige Punktlage [[$\frac{1}{8}$ $\frac{3}{8}$ $\frac{7}{8}$]], und die 32 S-Atome die 32-zählige Punktlage mit einem Freiheitsgrad [[m m m]] ein. Befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und geschätzten Intensitäten erhält man nur, wenn man den Parameter $m = 0{,}375 \pm 0{,}015$, d. h. $= \frac{3}{8}$ der Würfelkantenlänge setzt.

Die Aufnahmen von Polydymit und Sychnodymit sind kaum von denen des Linneit zu unterscheiden. Die Polydymitaufnahmen zeigen ein paar mittelstarke Kurven, die durch eine mechanische Beimengung von Kupferkies bedingt sind.

Die Gitterkonstanten sind beim

Polydymit	$9{,}405 \pm 0{,}007$ Å
Sychnodymit	$9{,}434 \pm 0{,}007$ Å

Die Struktur ist die gleiche wie beim Linneit; auch für den Parameter der S-Atome muß der gleiche Wert ($\frac{3}{8}$) angenommen werden, denn die Intensitäten der entsprechenden Kurven stimmen für die drei Mineralien innerhalb der Schätzungsgenauigkeit vollkommen überein.

Es liegt also kein Grund vor, den Polydymit und den Sychnodymit als selbständige, vom Linneit wesentlich verschiedene Mineralien zu betrachten.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Rinne, Schneiderhöhn, Johnsen, Niggli, Aulich, Schiebold.

E. Schiebold: Röntgenographische Untersuchungen von Kristallen mit Hilfe eines neuen Universal-Röntgengoniometers.

Unter den röntgenographischen Methoden, die heutzutage zur Kristallstrukturbestimmung benutzt werden, weist die Drehkristallmethode besondere Vorzüge auf. Bei diesem Verfahren wird der Kristall während der Bestrahlung mit monochromatischem Röntgenlicht um eine Achse kontinuierlich gedreht oder hin- und hergeschwenkt und die Interferenzen werden auf einer photographischen Platte (bzw. auf einem Film) aufgefangen. Dabei werden auch die zur Drehachse schrägliegenden Interferenzen registriert, wodurch man mit einem Schlage eine große Zahl von Daten erhält, die in Verbindung mit der bekannten Wellenlänge mit großer Sicherheit eine Bestimmung der Netzebenenabstände und primitiven Translationen des Raumgitters ermöglichen. Leider kann das gleiche nicht bei der Indizesbestimmung der reflektierenden Netzebenen aus dem Drehkristalldiagramm behauptet werden, vielmehr ergeben sich hierbei grundsätzliche

Schwierigkeiten, die eine eindeutige Feststellung der Indizes und damit die Sicherheit der Raumgruppenbestimmung gefährden.

Es sei ϱ der Winkel einer Netzebenennormale (*hkl*) mit der Drehachse, φ_0 der Winkel (Azimut) der durch Drehachse und Netzebenennormale gelegten Meridianebene (E) mit der durch Drehachse und Primärstrahl gelegten Meridianebene (E_0) (Nullmeridian) vor Beginn der Drehung (Ausgangsstellung), so sind durch ϱ und φ_0 die Indizes bezüglich der kristallographischen Achsen festgelegt. Bei der Drehung kommt die Reflexion mit dem Glanzwinkel α in dem Augenblick zustande, wo die Meridianebene E mit dem Nullmeridian E_0 den Azimutwinkel $\varphi = \varphi_0 + \psi$ einschließt, wobei ψ der Drehwinkel und $\cos(180^\circ - \varphi) = \sin\alpha/\sin\varrho$ bei senkrechtem Einfall des Primärstrahles zur Drehachse ist. Sei ϱ_R die Poldistanz und φ_R das Azimut des reflektierenden Strahles bzw. des Nullmeridians, so läßt sich aus den rechtwinkligen Koordinaten der Interferenzpunkte: $x' = R\,\mathrm{tg}\,\varphi_R$, $z' = R\,\mathrm{cotg}\,\varrho_R/\cos\varphi_R$[1]) im üblichen Falle der feststehenden photographischen Platte bzw. $x' = R\frac{2\pi}{360^\circ}\varphi_R{}^\circ$, $z' = R\,\mathrm{cotg}\,\varphi_R$ bei feststehendem photographischen Film senkrecht zum Primärstrahl wohl der Winkel φ aus den Beziehungen: $\cos\varrho_R = 2\sin\alpha\cos\varrho$, $\cos 2\alpha = \sin\varrho_R\cos\varphi_R$ und der obengenannten ermitteln, nicht aber der Winkel φ_0, da der Drehwinkel ψ für jede Netzebene je nach der Ausgangsstellung verschieden ist und aus dem Diagramm nicht direkt bestimmt werden kann. Wenn es auch meistens gelingt, aus dem ϱ- und α-Winkel (quadratische Form) bei Beachtung der Konstanz des auf die Drehachse bezüglichen Index längs einer Schichtlinie erster Art die Indizes der Interferenzpunkte abzuleiten, so können doch infolge der Unkenntnis des Parameters ψ vor allem in solchen Fällen Zweifel entstehen, wo ungleichwertige Netzebenen gleiche oder nahezu gleiche ϱ- und α-Werte haben, so daß die Interferenzpunkte gänzlich oder nahezu zusammenfallen. Dies kommt besonders bei niedrig symmetrischen Kristallen häufig vor, da das Diagramm einer Zusammenklappung des reziproken Gitters in eine Meridianebene durch die Drehachse in gewisser Weise entspricht.

Diesem Übelstand durch Verwendung von Präzisionsapparaturen abzuhelfen, welche auch sehr kleine Differenzen von ϱ und α aufzulösen gestatten, führt nicht immer zum Ziele, da die wenigsten Kristalle so einwandfrei aufgebaut sind, daß spektroskopisch scharfe Interferenzlinien entstehen. Die Sicherheit der Indizesbestimmung nimmt bedeutend zu, wenn man auf die volle Drehung um 360° verzichtet und den Kristall nach dem Vorschlage des Verfassers nur um kleine Winkel um die Ruhelage hin- und herschwenkt. Dadurch kommt nur ein kleiner Ausschnitt des reziproken Gitters für die Reflexion in Betracht, so daß die Gefahr einer zufälligen Überdeckung stark vermindert wird. Daneben ist die Benutzung der Schichtlinien zweiter Art und die weitgehende Heranziehung graphischer Auswertungs- und Kontrollmethoden (Indizesfeld) von großem Vorteil.

Eine völlig zwangläufige Indizesbestimmung ist dann gewährleistet, wenn der dritte Parameter ψ unabhängig gemessen wird. Dazu ist u. a. eine Kombination zweier Drehkristallaufnahmen, die gleichzeitig auf einer feststehenden photographischen Platte (bzw. Film) und einer synchron mit dem Kristall mitgedrehten Platte (bzw. Film) erzeugt werden, gut brauchbar. Im

1) R = Platten- bzw. Filmradius.

letzteren Falle (Anordnung nach H. Seemann) sind die rechtwinkligen Koordinaten eines Interferenzpunktes mit den Winkeln: ϱ_R, φ_R, ψ durch die Beziehungen $x'' = R\,\mathrm{tg}\,(\varphi_R - \psi)$, $z'' = R\,\mathrm{cotg}\,\varrho_R/\cos(\varphi_R - \psi)$ (mitgedrehte Platte) bzw. $x'' = R\frac{2\pi}{360°}(\varphi_R - \psi)$, $z'' = R\,\mathrm{cotg}\,\varrho_R$ (mitgedrehter Film) verbunden. Durch Vermessung zusammengehöriger Punktpaare auf beiden Aufnahmen, deren Erkennung durch ihre Lage auf den Schichtlinien und ihre Intensität gesichert ist, wird aus x', y' zunächst ϱ_R, φ_R und aus z'', y'' sodann ψ bestimmt und daraus das Anfangsazimut $\varphi_0 = \varphi - \psi$. Die Kenntnis von φ_0 ergibt dann auf ähnliche Weise wie bei den Messungen mit dem zweikreisigen Goniometer die Indizes der Netzebenen, wobei die stereographische Projektion weitgehende Anwendung finden kann.

Der Verfasser beschreibt ein zur praktischen Ausführung dieser Methode geeignetes Instrument (Röntgengoniometer), das in Gemeinschaft mit C. Leiß konstruiert wurde. Das Instrument ist nach Art eines zweikreisigen Goniometers, mit einem Horizontalkreis und zwei Vertikalkreisen konstruiert, welche mit einer festen und der beweglichen Filmtrommel (bzw. Plattenanordnung) verbunden sind. Der Kristall befindet sich auf einem besonderen Kristallträger, dessen Konstruktion eine möglichst weitgehende Verstellungsmöglichkeit erlaubt. Eine Schneide aus einer Wismut-Zinnlegierung gestattet die Vorzüge der Schneidenmethode zu verwenden. Die Hin- und Herbewegung des Kristalls wird durch eine Herzsteuerung besorgt, die für beliebige Drehwinkel eingerichtet ist.

Das Instrument ist sowohl für die Untersuchung von Einzelkristallen, wie von kristallinen Aggregaten, insbesondere Metallen und Legierungen geeignet. Als gewöhnliches zweikreisiges Goniometer mit optischem Kollimator und Beobachtungsfernrohr dient es zur Vermessung von Einzelkristallen und zur optischen Orientierung der Präparate (insbesondere in Verbindung mit dem Polarisationsmikroskop), wobei der Übergang zur Röntgenuntersuchung ohne Änderung der Justierung des Präparats leicht erfolgen kann. Das Instrument dient außerdem auch zur Herstellung von gewöhnlichen Drehkristalldiagrammen, Debye-Scherrerdiagrammen und Laueaufnahmen, nachdem die bewegliche photographische Filmtrommel bzw. Platte entfernt und der Kristall oder das Präparat durch besondere Hilfsvorrichtungen in der geeigneten Stellung justiert wurde. Die Ausbildung des Apparates gestattet dabei eine hohe Präzision der Messungen. In ähnlicher Weise ist die Untersuchung von Wachstums- und Deformationsstrukturen und die Orientierungsbestimmung von Kristallen insbesondere in gegossenen und kaltbearbeiteten Metallen und Legierungen möglich.

Die vielseitige Verwendungsmöglichkeit des Instruments dürfte den Namen Universal-Röntgengoniometer rechtfertigen[1]).

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Niggli und Schiebold.

Herr Frebold sprach über Erzdiagnose mit Hilfe der Röntgenstrahlen. Über die Materie ist im Centralbl. für Min. 1926 A. S. 278/81 kurz berichtet.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Gruner, Ramdohr, Niggli.

---

1) Bezüglich der Einzelheiten der Konstruktion und Anwendung des Instruments wird auf einen demnächst erscheinenden Artikel des Verfassers (Fortschritte der Mineralogie Bd. 11, Heft 1/2) verwiesen.

H. Seifert-Berlin: Über Zwillingslamellen von Magnetit.

Gittergeometrische Überlegungen und Beobachtungstatsachen machen es sehr wahrscheinlich, daß am Magnetit folgende drei Schiebungsschemata verwirklicht sind:

(1) $K_1 = (111)$ $K_2 = (11\bar{1})$

(2) $K_1 = (111)$ $K_2 = (11\bar{3})$

(3) $K_1 = (331)$ $K_2 = (11\bar{3})$.

Schema (1) ist das bereits von A. Grühn experimentell ermittelte; (2) und (3) sind keine Gitterschiebungen.

In der Diskussion sprach Herr Niggli.

W. Fr. Eppler-Hamburg: Über das optische Verhalten und Zustandsänderungen des Zirkons.

Die bis jetzt bekannte Einteilung der Zirkone von Stevanovic unterscheidet drei Modifikationen, die als *a*-, *b*- und *c*-Zirkon bezeichnet werden. Sie unterscheiden sich im wesentlichen durch ihre Dichte, die beim *a*-Zirkon etwa 4,0 beträgt und sich bei der Erhitzung nicht ändert. Die Dichte des *b*-Zirkons wird zu 4,7 angegeben, die ebenfalls bei einer Erhitzung konstant bleibt, während der *c*-Zirkon eine solche besitzt, die zwischen derjenigen der beiden vorhergehenden Modifikationen liegt und bei der Erhitzung den Wert des *b*-Zirkons (normalen Zirkons) annimmt. Weiterhin liegen noch Angaben über die Lichtbrechung der drei Modifikationen vor, von denen noch kurz zu erwähnen ist, daß diejenige des *a*-Zirkons bedeutend niedriger als die normale ist und bei der Erhitzung sogar noch abnimmt. Der *c*-Zirkon geht mit den Werten seiner Lichtbrechung entsprechend seinem Verhalten in der Dichte nach einer Erhitzung in den normalen Zirkon über.

Als physikalische Konstante zur Festlegung der Unstetigkeit in den Eigenschaften dieser drei Modifikationen wurde neben der Dichte die Lichtbrechung benutzt. Ihre Ermittlung nach der Methode der Minimalablenkung konnte an folgenden Kristallen durchgeführt werden:

1. Am blauen Zirkon von Chantaboon, Siam,
2. am farblosen und
3. am braunen Zirkon gleichen Vorkommens,
4. am Hyazinth von Espaly,
5. am Hyazinth von Ceylon,
6. am graubraunen Zirkon von Tasmanien und
7. am gelbbraunen Zirkon von Miask.

Die Messungsergebnisse ergaben eine Abhängigkeit der Lichtbrechung von der Wellenlänge und der Temperatur derart, daß sie nach abnehmender Wellenlänge und ansteigender Temperatur zunimmt. Da die Dichte aller dieser Zirkone etwa 4,7 war, gehören sie dem normalen Zirkon an. Wie weiterhin gezeigt wurde, ist der Anstieg der Lichtbrechung mit der Temperatur linear.

Eine zweite Art des normalen Zirkons wurde in dem Hyazinth vom Laacher See gefunden, der eine Dichte von etwa 4,64 aufwies. Seine etwas höhere Lichtbrechung erfährt bei etwa 197° C eine sprunghafte Erhöhung um rund 30 Einheiten der vierten Dezimalen, die sich bei der Abkühlung

bei derselben Temperatur durch eine plötzliche Abnahme der Lichtbrechung um den gleichen Betrag wiederholt. Bei diesem Zirkon liegt demnach für die angegebene Temperatur eine enantiomorphe Modifikationsänderung vor.

Als weitere Modifikationsänderung wurde der Übergang des *c*-Zirkons, der in der Gestalt eines grünen Zirkons von Ceylon von der Dichte $d = 4{,}28$ vorlag, in den normalen *b*-Zirkon verfolgt. Die Messung der Lichtbrechung ergab bis zu der Temperatur von etwa 300° eine geringe Zunahme, bei weiterer Temperatursteigerung bis 569° C eine geringe Abnahme und bei weiterer Erhitzung von dieser Temperatur an einen außerordentlich starken Anstieg. Nach der Abkühlung des auf 1210° C erhitzten Kristalles ging die Lichtbrechung nicht mehr auf ihre Ausgangswerte zurück, sondern zeigte vielmehr eine erhebliche Annäherung an den normalen Zirkon, so daß der Unterschied von diesem nur noch einige Einheiten in der dritten Dezimalen betrug. Demnach liegt in diesem Falle eine monotrope Modifikationsänderung vor, deren Beginn bei 569° C festgestellt wurde. Eine Erhitzung bis zu 1440° C läßt die Annahme berechtigt erscheinen, daß der Übergang in den normalen Zirkon bei etwa 1950° C vollständig sein wird.

Bei den verschiedenen Erhitzungsversuchen konnte eine Änderung der diluten Färbung festgestellt werden, die keinen Einfluß auf die Lichtbrechung besitzt. Außer der Entfärbung der braunroten Hyazinthen zwischen den Temperaturen von 157 und 457° C konnte ein Farbenumschlag am blauen Zirkon in ein Gelbbraun bei etwa 950° C festgestellt werden. Wurde ein solcher gelbbrauner Kristall nachträglich im Wasserstoffstrom erhitzt, so trat die blaue Farbe wieder ein. Als unterste Temperaturgrenze für diese Wiederblaufärbung wurde die Temperatur von etwa 400° C ermittelt.

Änderungen in der diluten Färbung der Zirkone erfolgen weiterhin noch bei der Einwirkung von ultravioletten wie auch Radiumstrahlen. Diese lassen den Versuch zu einer Erklärung der diluten Färbung des Zirkons in ähnlicher Weise zu, wie sie von Przibram und Belař am farblosen, braunen und blauen Steinsalz wahrscheinlich gemacht worden sind. Aus noch nicht veröffentlichten Analysen von H. Rose und W. Geilmann geht hervor, daß außer *Si*, *Zr* und *Hf* noch *Ti*, *Cu*, *Fe*, *Zn* und *Ca* beim Aufbau des Zirkons beteiligt sind. Hierunter befinden sich eine Reihe von Elementen, die in verschiedenen Oxydationsstufen vorkommen und zur Bildung der diluten Färbung und ihrer Änderung verantwortlich gemacht werden können. Es ist daher ohne Untersuchung an synthetisch reinem Material und damit angestellten Färbungserscheinungen zur Zeit nicht möglich, die Theorie von Przibram und Belar am Zirkon nachzuprüfen.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Niggli, Müller-Hamburg, Philipsborn, Johnsen, Rinne, Eppler, Rose.

F. Becke-Wien: Systematik der 32 Symmetrieklassen der Kristalle.

Veranlassung zu dem Vortrag bot ein Bericht von L. J. Spencer im Miner. Magazine Juni 1925. Hier beklagt der Autor mit Recht den Mangel an Übereinstimmung in der Benennung und Bezeichnung der 32 Symmetrieklassen der Kristalle. In der Tat herrscht nicht einmal in der deutschen Literatur Übereinstimmung. Eine systematische Tabelle geht auf Fedorow

zurück, wurde von P. Groth in die 3. Auflage der Physikalischen Kristallographie 1895 aufgenommen und stark verbreitet. Eine zweite Tabelle erscheint in Schoenflies' Buch: Kristallsysteme und Kristallstruktur 1891, S. 255, als eine dem Bedürfnis der Mineralogen entgegenkommende Systematik neben der streng mathematischen Ableitung. Diese Gruppierung (eine nicht viel abweichende findet sich schon bei B. Minnigerode, BBd. V, N. J. f. Min. 1887 und bei Th. Liebisch, Grundriß der Phys. Krist. 1896) wurde u. a. von W. Voigt im Lehrbuch der Kristallphysik, 1910, benutzt, auch Hilton und Wyckoff sind ihr zum Teil gefolgt[1]. Die beiden Tabellen unterscheiden sich hauptsächlich in der Einstellung der beiden Klassen: Trigonalbipyramidal (ohne Vertreter) und Ditrigonalbipyramidal (Benitoit), welche Fedorow-Groth ins Trigonale, Schoenflies-Voigt ins Hexagonale System einreihen.

Aus guten pädagogischen Gründen hat G. Tschermak (Mineralogie, 6. Aufl., 1904) die letztere Systematik aufgenommen und in ansprechender Weise durchgebildet. Er stellt fünf einfachste Stufen der Symmetrie auf, die 1. dem Mangel jeder Symmetrie, 2. dem Symmetrie-Zentrum, 3. der 2-zähligen Deckachse, 4. der Spiegelebene, 5. der Kombination von 2., 3.. 4. entsprechen. So erhält man fünf Klassen, 1. und 2. dem triklinen, 3. bis 5. dem monoklinen Kristallsystem entsprechend. Durch Kombination dieser fünf einfachsten Fälle mit einer vertikalen 2-, 3-, 4-, 6-zähligen Deckachse erhält man drei Klassen des rhombischen, je fünf Klassen des trigonalen, tetragonalen, hexagonalen Systems. Legt man die 3-zähligen Achsen der fünf trigonalen Klassen viermal wiederholt in die Körperdiagonalen des Würfels, so entstehen die fünf Klassen des tesseralen Systems.

Dann bleiben noch vier Klassen übrig: tetragonal disphenoidisch und skalenoedrisch und trigonal und ditrigonal bipyramidal, welche leicht mit den Stufen tetragonal 1. und 4., hexagonal 1. und 4. in Beziehung gebracht werden können, indem man von den monopolar angeordneten gleichen Flächen der Stufen 1. und 4. je die Hälfte durch die parallelen Gegenflächen ersetzt. Diese vier Klassen können aber auch unmittelbar charakterisiert werden durch eine 4- und 6-zählige Inversionsachse ohne weitere Symmetrie, und deren Kombination mit Spiegelebenen vertikaler Lage in der Zahl 2 und 3.

Die durchgreifende Gliederung in fünf, bzw. sieben Vertikalreihen entsprechend den einfachsten Symmetriestufen einerseits, in sechs Horizontalreihen, entsprechend den sieben Kristallsystemen andererseits, liefert eine gut übersehbare, leicht einprägsame, zweidimensionale Anordnung, welche die wichtigsten (wenn auch nicht alle) Beziehungen der 32 Kristallklassen zur Anschauung bringt, was der Vortragende des näheren ausführte.

Sie bringt auch die beiden trigonotypen Klassen in die richtige Position, ins hexagonale System, wohin sie gehören nach der allein möglichen Fundamentalform: Hexagonales Prisma mit Endfläche, nach Spaltbarkeit, Elastizität, Symmetrie der Laueschen Interferenzmuster. Dagegen lassen die fünf Klassen des trigonalen, besser rhomboedrischen Systems als Fundamentalform auch das Rhomboeder zu, zeigen in bezug auf Spaltbarkeit, Elastizität, Symmetrie der Lauebilder untereinander die innigsten Beziehungen. Auch bezüglich der

[1]) Herr Beckenkamp kommt zu derselben Systematik (Zusatz bei der Korrektur).

möglichen Kristallstrukturen zeigen die beiden trigonotypen Klassen ihre Zugehörigkeit zum hexagonalen System.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Niggli, Rinne, Johnsen, Valeton, Schneiderhöhn, Christa.

F. Rinne führte zum Vortrag Becke folgendes aus. Nach meinen Erfahrungen ist keine Systematik der 32 Kristallklassen für die Einführung in die Kristallformenlehre so geeignet, wie die Gruppierung dieser Klassen nach steigender Symmetrie auf Grund ihrer Ableitung aus den fünf Urformen Pedion, Pinakoid, Sphenoid, Doma, Prisma, mit anschließender 2-, 3-, 4-, 6-zähliger, sowie oktantenweiser (naturgemäß 3-zähliger) Wiederholung in gyrischem (einfachen) und gyroidischem (Drehspiegelungs-)Rhythmus. Bezeichnet man zwecks Abkürzung die fünf Urformen mit p, pi, s, d, m, und kennzeichnet man den Rhythmus durch die Zahlen 2, 3, 4, 6, bzw. (im Drehspiegelungsfall) durch $\underline{4}$ und $\underline{2\cdot 3}$ so ergibt sich das folgende, besonders einfache Schema[1]).

Plan der 32 Kristallklassen.

	I. Gyrische Herleitung					II. Gyroidische Herleit.	
Baustufen	1. Pediale Stufe	2. Pinakoidale Stufe	3. Sphenoidische Stufe	4. Domatische Stufe	5. Prismatische Stufe	1 a. Pediale Stufe	4 a. Domatische Stufe
Urformen:							
Triklines und monoklines System	p	pi	s	d	m		
Zweizähliger Rhythmus der Urformen:							
Rhombisches System			$2s$	$2d$	$2m$		
Dreizähliger Rhythmus der Urformen:							
Trigonales System	$3p$	$3pi$	$3s$	$3d$	$3m$		
Vierzähliger Rhythmus der Urformen:							
Tetragonales System	$4p$	$4pi$	$4s$	$4d$	$4m$	$\underline{4}p$	$\underline{4}d$
Sechszähliger Rhythmus der Urformen:							
Hexagonales System	$6p$	$6pi$	$6s$	$6d$	$6m$	$2\cdot\underline{3}p$	$\underline{2\cdot 3}$
Oktantenweiser dreizähliger Rhythmus der Urformen:							
Reguläres System	rp	rpi	rs	rd	rm		

Bei Verwendung der beim kristallographischen Unterricht unentbehrlichen stereographischen Projektion stellt obiges Schema erfahrungsmäßig eine außerordentlich leicht faßliche Methode dar.

Was die Bezeichnung zunächst der Kristallsysteme anlangt, so erscheint mir die Durchführung des Gebrauches der ja schon fast völlig eingebürgerten

1) a) Die Leerstellen erklären sich durch bereits vollzogene Ergebnisse; so ist $2p = s$ und $2pi = m$. Entsprechendes gilt für die gyroidischen Rhythmen. b) In der hexagonalen Reihe bedeutet 2·3, daß der gyroidische Rhythmus doppelten Umlauf mit sich bringt. Diese $2\cdot 3 = 6$-Fältigkeit spricht für Unterbringung von $\underline{2\cdot 3}p$ und $\underline{2\cdot 3}s$ im hexagonalen System.

Benennungen triklin, monoklin, rhombisch, trigonal, tetragonal, hexagonal, regulär das Gegebene. Für die 32 Untergruppen sind nach meinem Dafürhalten zwei Umstände hinsichtlich der zur Kennzeichnung zu verwendenden Ausdrücke gleich bedeutsam: a) die Charakterisierung der Herleitungsweise; b) das allgemeine Formenergebnis dieser Herleitung.

In ersterer Hinsicht gibt das obige Schema bereits das Nötige in der gewählten Abkürzungsform, wie z. B. in der Reihe $3p$, $3pi$, $3s$, $3d$, $3m$, in Worten:

$3p$ = trigyrisch pediale Klasse,
$3pi$ = trigyrisch pinakoidale Klasse,
$3s$ = trigyrisch sphenoidische Klasse,
$3d$ = trigyrisch domatische Klasse,
$3m$ = trigyrisch prismatische Klasse.

Entsprechend würde es bei den sonstigen nicht regulären Klassen sein. Im regulären System wären die einschlägigen, einfachen Kennzeichnungen der Herleitung folgende: rp = regulär pediale Klasse, rpi = regulär pinakoidale Klasse usw.

Die erzeugenden Symmetrieverhältnisse werden dabei unmittelbar klar. Der gewonnene, volle Symmetriegehalt — z. B. das Hinzutreten einer horizontalen Symmetrieebene bei der Klasse $6pi$ zu der erzeugenden Symmetrie (Symmetriezentrum und Hexagyre) — wird (bei Betrachtung der zugehörigen stereographischen Projektion) auch ohne weiteres ersichtlich.

Hinsichtlich der Klassenkennzeichnung auf Grund des Formenergebnisses liefert der allgemeine Fall den zweckmäßigen Anhalt, wie z. B. im trigonalen System $3p$ = trigonalpyramidale Klasse, $3pi$ = rhomboedrische Klasse usw.

Ein Vorteil der Heraushebung des allgemeinen Falles liegt im übrigen darin, daß es auch für den Anfänger unter Benutzung der sieben charakteristischen Lagen im Urbauteil, also des entsprechenden sphärischen Dreiecks in der stereographischen Projektion, ein Leichtes ist, aus dem 7., allgemeinen Fall durch Wandernlassen der figurativen Punkte in die sechs sonstigen Lagen (in die Ecken und auf die Seiten des sphärischen Dreiecks) die speziellen Formen der Kristallklasse gemäß der herrschenden vollen Symmetrie abzuleiten.

Ich gestatte mir den Antrag zu stellen, eine vom Vorstand unserer Gesellschaft einzusetzende Kommission damit zu beauftragen, die Angelegenheit der kristallographischen Bezeichnungen zu beraten und über das Ergebnis auf der nächsten Versammlung der D. M. G. zu berichten. Das Ziel wäre dabei zunächst, in den deutsch geschriebenen Lehrbüchern und Abhandlungen eine Einheitlichkeit zu erzielen. (Der Antrag wurde einstimmig angenommen.)

3. Sitzung.

Freitag, den 17. September, vormittags 8 Uhr.

Vorsitzender: Prof. Dr. F. Becke-Wien.

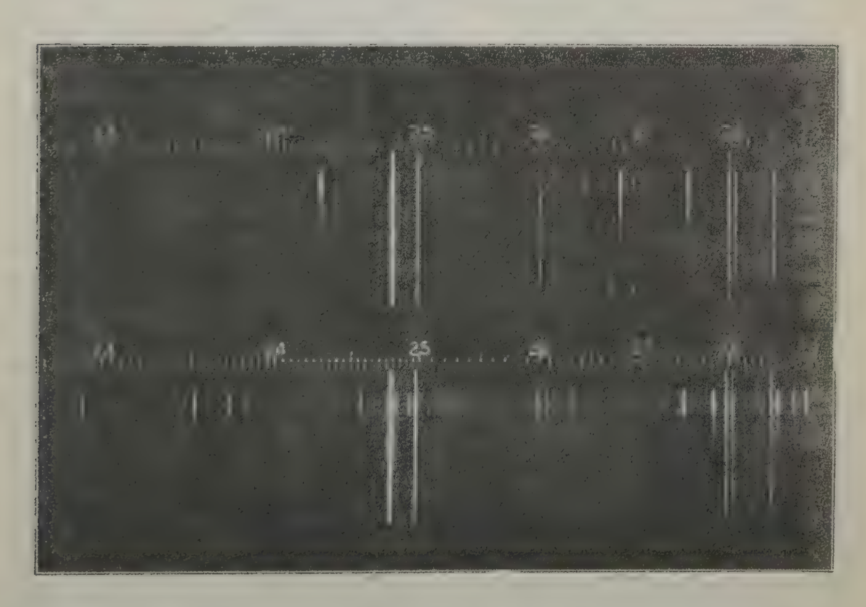
F. Löwe-Jena: Über Spektralanalyse von Mineralien.

1. Der Mineraloge und die Spektroskopie. Die Spektralanalyse, wie sie der angehende Mineraloge im physikalischen oder im chemischen Praktikum kennen lernt, nämlich die Betrachtung einiger Flammenspektra mit einem Handspektroskop und günstigenfalls deren Ausmessung in einem Spektro-

skop nach Kirchhoff und Bunsen, hat für den Mineralogen wenig Reiz. In der Flamme, selbst in einem modernen Meker- oder Teklubrenner, können nur leicht verdampfende Salze oder Metalle zum Leuchten gebracht werden, dagegen versagt die Flamme als spektroskopische Lichtquelle, sobald man sie mit den den Mineralogen interessierenden Proben also mit Gesteinspulver, kleinen Erzbröckchen oder anderen Proben irgendwelcher Art färben wollte. Für Mineralproben muß schon eine heißere Lichtquelle herangezogen werden, und zwar der elektrische Lichtbogen, z. B. in einer kleinen 4 Amp.-Bogenlampe oder eine starke Funkenstrecke. Außerdem bedeutet die bloße Durchmusterung des sichtbaren Spektrums eine unzweckmäßige Beschränkung, erst die photographische Aufnahme des ultravioletten Spektrums enthüllt den großen Wert der Spektralanalyse, da eine Spektralplatte mit einem Schlage eine Übersicht über alle in der verdampften Probe enthaltenen Elemente, also eine qualitative Analyse gibt und unter gewissen Voraussetzungen auch wertvolle Aussagen über die Konzentrationen einzelner Bestandteile des Minerals liefert, also eine quantitative Analyse.

2. Die »letzten« Linien der Elemente als Grundlage der quantitativen Spektralanalyse. Durch die jahrzehntelangen Studien englischer

Fig. 1.

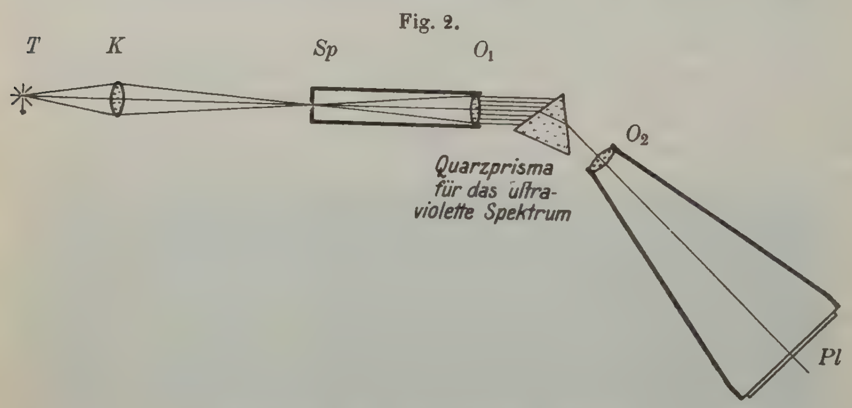


und französischer Chemiker und Mineralogen ist erwiesen, daß ein Element von dem ihm eigenen Spektrallinien im Funken- und Bogenspektrum immer weniger zeigt, je geringer die Konzentration ist, in der es in der Probe vorhanden ist. So ist es gelungen, durch die Beschränkung der Spektralanalyse auf die Konzentrationen von 1% abwärts bis zu 0,001% ein einfaches System der quantitativen Spektralanalyse von Legierungen und Mineralien auszuarbeiten, das

neuerdings anfängt, Anerkennung zu finden. Die besondere Art des Funkens, Funkenstrecke mit Kapazität und Selbstinduktion, im Verein mit der Beschränkung auf geringe Konzentrationen liefert linienarme Spektra, in denen der Chemiker oder Mineraloge sich leichter zurechtfindet als in den sozusagen physikalischen Spektren mit ihrer überwältigenden Fülle der Linien. Die Abnahme der Linienzahl mit abnehmender Konzentration sei an den Studienspektren des Arsens und des Goldes erläutert (Fig. 1). Diese Abhängigkeit ist von N. Hartley, J. Pollok und A. G. G. Leonard sowie von A. de Gramont für fast alle Elemente studiert worden. F. Twyman hat das Verdienst die »letzten« oder »empfindlichen« Linien aus den sehr zerstreuten Arbeiten der genannten Autoren gesammelt zu haben. Er hat sie zu Tabellen geordnet und in einem handlichen Büchlein veröffentlicht[1]).

3. Die Technik der Aufnahme von Spektren mit abgestufter Konzentration der Vergleichslösung sowie von Mineralproben.

Fig. 2.



Grundriß des Spektrographen für Chemiker.

Jedem, der mit der Spektralanalyse beginnen will, empfehle ich sich über die Regeln, nach denen mit abnehmender Konzentration eines Elements seine Linienzahl sich verringert, nicht nur aus der oben angegebenen Literatur sondern durch eigene Studienaufnahmen zu unterrichten, die eine vorzügliche Vorübung in der Spektroskopie darstellen. Man lernt die Eigenschaften seiner Funkenstrecke oder seiner Bogenlampe kennen, wird mit der Entwicklung der Platten vertraut und macht die ersten Fehler, die niemandem erspart bleiben, mit Untersuchungsmaterial, das man sich selbst in beliebiger Menge herstellen kann, nicht aber mit wertvollen vielleicht knappen Proben. Außerdem erspart man sich den Vorwurf, sich auf die Vorarbeiten von Fachgenossen zu verlassen, die vielleicht unter ganz anderen physikalischen Bedingungen gearbeitet haben. Von dem Spektralapparat (Fig. 2) wird nur verlangt, daß er das ultraviolette Spektrum mit einer einzigen Aufnahme zwischen $\lambda = 400\,\mu\mu$ und $\lambda = 220\,\mu\mu$ scharf abbildet; es kommt weder auf besonders großes Öffnungsverhältnis noch auf großes Plattenformat an. Eine gut scharfe Auf-

1) F. Twyman, Wavelength Tables for Spectrum Analysis, Ad. Hilger, Ltd., London 1923.

nahme auf einer 9 × 12 Platte (Momentplatte des Handels) liefert jeden nur wünschenswerten spektrographischen Aufschluß. Wegen der Zeitersparnis bei der Auswertung des Spektrogramms ist eine auf der Platte sich aufkopierende Wellenlängenteilung eine große Annehmlichkeit. Hat man diese nicht, so muß man die Wellenlängen unbekannter Linien, indem man sie zwischen bekannten Linien interpoliert, durch Ausmessung auf einem Meßmikroskop ermitteln; dabei werden die bekannten Linien entweder durch die Grundsubstanz, die sozusagen im Überschuß vorhanden ist, oder durch das Material der Elektroden der Funkenstrecke geliefert. Hierfür empfehlen sich in erster Linie die Kohleelektroden (100 Paar kosten ℳ 3.—), oder Golddrahtelektroden, für die Leonard und Pollok eine Tabelle der hellsten Goldlinien entworfen haben; diese ist in Twymans Buch enthalten. Die Technik der Begründer der quantitativen Spektralanalyse ist jüngst vom Verfasser ausführlich zusammengestellt[1]), worauf hier nur verwiesen werden kann. Bei meinen eigenen Versuchen hat die folgende Anordnung der Spektra sich vielfach bewährt. Obgleich die Kassette der neueren Spektrographen in einer mehr oder weniger guten Schlittenführung so verschoben werden kann, daß man eine große Anzahl von Spektren auf einer Platte aufnehmen kann, macht man von der Kassettenverschiebung keinen Gebrauch, wenn man das Spektrum einer Probe, etwa das eines Erzes, in unmittelbarer Nachbarschaft mit den Spektren desjenigen Elements bringen will, auf das man gerade fahndet. Da ein gutes Spektrum erlaubt, die Lage einer Spektrallinie auf 0,01 mm genau zu der von benachbarten Linien zu messen und da erst eine so genaue Messung die vorzügliche Schärfe der Linien auszunutzen gestattet, dürfte die Schlittenführung keine größeren Bewegungen als 0,01 mm seitlich zu ihrer Richtung ausführen, sie würde also sehr teuer werden. Um dies zu umgehen, läßt man die Platte und damit die Kassette während mehrerer Aufnahmen stehen; man macht sich also von der Beschaffenheit der Schlittenführung unabhängig und hilft sich in der Weise, daß man den Spalt nicht auf einmal in seiner ganzen Länge belichtet, sondern durch eine davor angebrachte verschiebbare treppenförmige Blende ihn für das Funkenlicht immer nur teilweise freigibt. Der Blendschieber hat sieben kleine Öffnungen, die in bestimmter Weise angeordnet sind. Es möge, um ein Beispiel zu nennen, bei einer bestimmten Lage des Schiebers gerade die vierte Blende, d. h. das mittelste Siebentel des Spaltes belichtet werden. Es empfiehlt sich dann, mit der ersten, dritten, fünften und siebenten Blende das Spektrum einer 1, 0,1, 0,01 und 0,001% des fraglichen gesuchten reinen Elements, z. B. Silber in wässriger *AgCl*-Lösung aufzunehmen, mit der zweiten, vierten und sechsten Blende aber das Spektrum der Probe, in der nach Silber gesucht wird. Auf der Platte liegen dann die sieben Teilspektren unmittelbar übereinander, identische Linien verlängern sich mit größter Schärfe durch alle sieben Spektren und es ist ein Leichtes, festzustellen, ob z. B. alle Silberlinien, die von der 0,1%igen Silberlösung geliefert wurden, in dem Spektrum der Probe vorhanden sind oder mehr oder weniger.

4. Die Deutung eines Spektrogramms. Die oben genannten Begründer dieser Art von Spektralanalyse haben festgestellt, daß die Linienzahl,

1) Kap. I, S. 38—67 in F. Löwe, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. Verlag von F. Steinkopff, Dresden 1925.

die den einzelnen Konzentrationsstufen eines bestimmten Elements erfahrungsgemäß zugeordnet ist, dieselbe ist, gleichviel, ob das Element in wäßriger Lösung oder in einer Legierung vorhanden ist. So erlaubt also das Abzählen der Linien des fraglichen Elements, die im Spektrum der Probe vorkommen, zu entscheiden, zwischen welchen zwei um den Faktor 10 sich unterscheidenden Konzentrationen der gesuchte Wert der Konzentration des Elements in der Probe liegt. In diesem beschränkten Sinne ist die Methode quantitativ zu nennen. Die Deutung des Spektrogramms ist also eine einfache Feststellung, die in eiligen Fällen mit der Lupe, an der noch nassen aber bereits fixierten Platte vor dem Wässern gemacht wird. Die trockene Platte wird dann in Ruhe mit dem Mikroskop durchmustert, wobei sich weitere Linien für andere Verunreinigungen ergeben werden. Eine andere grundlegende Aufnahme der Probe macht man, um deren Spektren mit dem des Hauptbestandteils zu vergleichen, man bringt also z. B. bei der Untersuchung von Bleiglanz neben dessen Spektrum dasjenige des reinen Bleis. Es interessieren nunmehr im Spektrum der Probe nur noch diejenigen Linien, die nicht zum Spektrum des Bleis gehören, d. h. die sich nicht in das Spektrum des Bleis hinein verlängern. Nur diese Linien werden gedeutet. Hierbei zeigt sich nun der zweite grundlegende Vorteil der neuen Methode gegenüber der Spektralanalyse der Physiker. Eine dankenswerter Weise von dem Nestor der deutschen Physiker und dem Altmeister der Spektroskopie, Herrn Geheimrat Kayser in Bonn, jüngst herausgegebenen Tabelle[1]) der Spektrallinien der Elemente weist 19000 Spektrallinien mit genauer Angabe der Wellenlänge und einen geschätzten Wert für die Helligkeit jeder Linie auf. Die Wellenlängen sind jetzt meist bis auf 0,001 A.E. genau bekannt und darin verzeichnet. Dieser Reichtum an Spektrallinien und die enorme Genauigkeit der Wellenlängenmessung wären an sich geeignet, den Mineralogen wie den Chemiker von der Spektroskopie fernzuhalten, da so genau arbeitende Spektrographen und so feine Meßmaschinen beiden ebensowenig zur Verfügung stehen wie die Zeit zur Bedienung beider Apparate. Zum Glück kommt aber der Spektralanalytiker mit einer Messung der Wellenlänge auf 0,1—0,2 A.E. aus und braucht von den 19000 Linien des Physikers nur die Tausend, die in der praktischen Tafel Twyman übersichtlich angeordnet sind. Wird beispielsweise in einer Probe ein geringer Gehalt von Gold vermutet, so sind bei der Spektralanalyse von den vielen Spektrallinien des Goldes überhaupt nur die wenigen sogenannten letzten Linien zu beachten. Man entnimmt daher, wenn man auf Gold fahndet und keine prozentisch abgestuften Spektra noch mit aufnehmen will, aus einer von de Gramont aufgestellten nach den Elementen alphabetisch geordneten Tabelle, die sich ebenfalls in Twymans Büchlein befindet, die letzten Linien des Goldes und sucht im Spektrum zuerst nach derjenigen, die de Gramont als die empfindlichste bezeichnet hat und dann noch nach den wenigen anderen. Sind selbst diese letzten Goldlinien in der Probe nicht vorhanden, so ist Gold ganz gewiß als Bestandteil der Probe auszuschließen. Der Spektrograph liefert also außer einer qualitativen Analyse zweitens von den ermittelten Bestandteilen, wenn sie in genügend kleiner Menge vorhanden sind, die Größenklasse der Konzentrationen, drittens aber Aufschluß darüber, welche Elemente sicherlich auch nicht in den geringsten Spuren vorhanden sind.

---

1) H. Kayser, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra der Elemente. Berlin, Jul. Springers Verlag, 1926.

5. Ergebnisse der Spektralanalyse von Mineralien. Vom Gebrauch des Azetylen-Sauerstoffgebläses, mit dem de Gramont bei Alkalien und Erdalkalien und einigen Schwermetallen befriedigende Ergebnisse erzielt hatte[1]), ist er dann gänzlich abgekommen. Z. B. eignet sich für die Untersuchung von Glimmer, die sich auf 15 Sorten Muskovite und Biotite erstreckt hat, nur der Funke, da keine der Flammen die Linie des Titans in titanhaltigen Salzen oder Mineralien liefert[2]). Bei der Analyse von drei basischen Aluminiumsilikaten, Saphirin, Kornerupin und Grandidierit von Madagaskar[3]) wurde die sehr sorgfältig zerkleinerte Mineralprobe im Platinlöffel über dem Mekerbrenner mit der dreifachen Menge pulverisierten trockenem Na^2CO^3 geschmolzen und auf Bor untersucht. Dabei diente als bekannter Borgehalt derjenige von chemisch analysierten Kadmiumproben. In der nächsten Arbeit finden wir einen lehrreichen Vergleich der Bogenspektra und der Funkenspektra derselben Metallproben; der Funke verdient wegen des gleichmäßigeren Brennens den Vorzug, man wird also den Bogen in der Regel nur für die nichtleitenden Mineralien, wie z. B. Gesteinsproben verwenden. Die Mischung des fein gepulverten siliziumhaltigen Minerals mit dem gepulverten Na^2CO^3 oder $LiCO^3$ soll, nachdem die Kohlensäure durch die Kieselsäure verdrängt ist und die Blasen verschwunden sind, im Platinlöffel einige Minuten im ruhigen Schmelzfluß gehalten werden. Erst dann läßt man den Funken von der oberen Platinelektrode auf das geschmolzene Gemenge springen, in dem zur Lokalisierung des Funkens noch ein kleiner Besen aus zusammengehaltenen dünnen Platindrähten steht. Dasselbe Verfahren lieferte auch bei den nichtleitenden Mineralien Bauxit und Laterit gute Resultate bei der spektrographischen Bestimmung des Gehalts am Vanadium. De Gramont führt auch mehrere Beispiele an, wo er sich die prozentisch abgestuften Spektren nicht mit wäßrigen Lösungen, sondern mit Schmelzflüssen hergestellt hat; von diesem Verfahren hat er besonders bei der Analyse von Edelstählen, z. B. auf Titan, Nickel und Vanadium Gebrauch gemacht. Die jüngste Anwendung der Spektrographie zur Untersuchung von Mineralien verdanken wir G. O. Wild und R. Klemm[6]). Sie ermittelten, meist im elektrischen Flammenbogen, die Elemente, die die Färbung von Edelsteinen hervorrufen, und die oft in so geringen Mengen vorhanden und wirksam sind, daß von ihren letzten Linien nur die allerletzte auf der Platte ist; andererseits diente auch hier das Fehlen der letzten Linien als untrüglicher Nachweis für die Abwesenheit eines Elements. Ihre Untersuchungen umfaßten Saphire, Berylle, Topase, Diamanten, den Spodumen, Smaragd, roten Spinell, Rubine und Alexandrit. Dem spektrographisch bewanderten Mineralogen, Petrographen und Metallurgen bietet so die Spektralanalyse noch ein weites und fruchtbares Arbeitsfeld.

---

1) A. de Gramont, Comptes rendus, 1913, S. 1364.

2) A. de Gramont, Comptes rendus, 1918, S. 95.

3) A. de Gramont, Comptes rendus, 1919, S. 857.

4) A. de Gramont, Comptes rendus, 1921, S. 13.

5) A. de Gramont, Comptes rendus, 1922, S. 1133.

6) G. O. Wild und R. Klemm, Mitteilungen über spektroskopische Untersuchungen an Mineralien. Centralbl. f. Min. 1925 A, S. 273, I. Saphir; S. 295, II. Caesiumhaltige Berylle; S. 321, III. Topas; S. 323, IV. Diamant; S. 325, V. Spodumen; 1926 A, S. 27, VI. Smaragd; S. 29, VII. Roter Spinell; S. 30, VIII. Rubin und IX. Alexandrit.

John W. Gruner-Minneapolis: Gedanken über die Bildung der Vermilionerze.

Die alte Hypothese, daß die Vermilionerze im nördlichen Minnesota durch das Auslaugen des Quarzes[1]) aus der sedimentären Soudaneisenformation entstanden sind, scheint auf Grund neuer Entdeckungen hinfällig. Die größten Lager kommen in der Ely-Mulde vor, die etwa 2 km lang und bis auf 500 m aufgeschlossen ist. Die sedimentäre, geschichtete Eisenformation liegt als steileinfallende Schichten im archäischen »Greenstone«. Sie enthält gewöhnlich 20 bis 30% Eisen, von dem die Hälfte als Magnetit gebunden ist. 50 oder mehr Prozent in der Formation ist Kieselsäure, die in den hämatitischen Erzlagern beinahe ganz ausgelaugt worden ist. Eisenerze kommen nur dort vor, wo basische (manchmal mit einigen saueren) Eruptivgänge die Eisenformation durchbrechen. Die Erze kommen nur in sehr wenigen Stellen zutage und sind sonst überall mit zertrümmerter Eisenformation von mehreren hundert Fuß Dicke bedeckt. Manchmal reichen die Erzmassen als Finger oder kleine Ballons in die hangende Eisenformation hinauf. Das Erz ist gewöhnlich mürbe und sehr porös und besteht beinahe ganz aus Eisenglanz und Martit. Limonit fehlt beinahe ganz. Am östlichen Ende der Mulde ist das Erz weniger porös und Karbonate zementieren es. Man sieht, daß der ursprüngliche Quarz von Karbonaten in Stellen verdrängt ist. Die ganze Paragenese, Stellung und andere Faktoren scheinen auf hydrothermale Ursachen in der Bildung der Erze hinzudeuten, die man sich dann so denken könnte:

Viele basische Eruptivgesteinsgänge zertrümmerten die spröde Soudanformation in der Ely-Mulde. Emporsteigende heiße Lösungen und Emanationen oxydierten das Eisenoxydul und verwandelten Magnetit in Martit und in Eisenglanz. Gleichzeitig wurde die Kieselsäure ausgelaugt oder durch Hämatit und Karbonate, besonders Kalkspat, verdrängt. Die Emanationen waren am wirksamsten in der Tiefe, wo sie noch arm an Kieselsäure waren. Der sehr grobkörnige Gangquarz, den man häufig im Hangenden mancher Lager findet, scheint eine Wiederausfällung der Kieselsäure, die in der Tiefe aufgelöst wurde, darzustellen. Die Porosität des Erzes ist dem direkten Auslaugen der Kieselsäure oder dem späteren Fortschaffen der Karbonate zuzuschreiben.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Schneiderhöhn, Rinne, Ramdohr, Bosscha.

F. Rinne führte zum Vortrag Gruner folgendes aus. Die gelegentliche Umänderung von Quarz wird außer durch Pseudomorphosen, wie die bekannten Göpfersgrüner, und durch den analogen technischen Vorgang der Kalksandsteinfabrikation aus Quarz und gelöschtem Kalk, z. B. in Pegmatiten von Hartmannsdorf i. S. vortrefflich gekennzeichnet. In einigen dortigen Schriftgraniten erweist sich der Feldspat unversehrt; an Stelle des Quarzes sind Hohlräume getreten, deren charakteristische Schriftzeichenform auf den ursprünglichen Zustand hinweist.

---

1) Durch kalte Sickerwässer.

H. Schneiderhöhn-Freiburg i. Br.: Über die Anwendungen der mineralogisch-petrographischen Methodik in Bergbau, Aufbereitung und Hüttenkunde.

Für den Bergbau haben die neuen lagerstättenkundlichen Erkenntnisse der letzten Jahre, welche hauptsächlich von Mineralogen gewonnen wurden, großen Wert; vor allem die Einführung des Erzmikroskops, die Anwendung der chemischen Gleichgewichtslehre auf die lagerstättenbildenden Vorgänge, insbesondere die klare Erkenntnis der ungeheuren Bedeutung, welche die Erstarrungsvorgänge des Magmas und seiner leichtflüchtigen Bestandteile für das Zustandekommen der magmatischen Lagerstätten haben, und endlich die scharfe Betonung der typomorphen Kennzeichen und paragenetischen Merkmale der einzelnen Lagerstättengruppen. Einen noch weiteren Ausblick für die Lagerstättenwissenschaft eröffnen die Fortschritte in der Entwicklungsgeschichte der einzelnen großen Magmeneinheiten der Erde mit ihren Metallprovinzen und Metallepochen, und endlich die Geochemie. — Eine stets größere Anwendung gewinnt im praktischen Bergbaubetrieb heute schon die mineralogisch-mikroskopische Methodik. Eine fortlaufende Registratur des Mineralbestandes und Gefüges der Lagerstätten ist anzustreben und im Verein mit fortlaufenden Förderanalysen schaubildlich darzustellen. Besonders wichtig werden solche mikroskopische Untersuchungen zur Beurteilung von Oxydations- und Zementationszonen, ebenso zur Auffindung und Verfolgung geringer Edelmetallgehalte.

In der Aufbereitungstechnik hat seit 1920 die mineralogisch-mikroskopische Untersuchung der Konzentrate, Zwischenprodukte und Abgänge große Fortschritte gemacht. Nicht nur bei Aufbereitungsversuchen wird sie jetzt angewandt, sondern auch bereits in sehr vielen Aufbereitungsanlagen im laufenden Betrieb als Betriebskontrolle.

Ein engeres Zusammenarbeiten zwischen dem theoretisch und experimentell arbeitenden Hüttenmann und dem Mineralogen findet vielfach noch nicht in dem Maße statt, wie es zum Nutzen der Praxis zweifellos erwünscht wäre. Ansätze sind hierzu gemacht in der Identifizierung der Einschlüsse im Stahl mit Hilfe mineralogisch-mikroskopischer Methoden. Auf weiteren Gebieten, welche den Hüttenmann interessieren, haben besonders in der Untersuchung feuerfester Rohstoffe und Produkte, sowie in der Formsanduntersuchung Mineralogen grundlegende Arbeiten geleistet.

Schließlich wurde auf die Wichtigkeit der neuesten kristallographischen Erkenntnisse für Hüttenkunde und Werkstoffbearbeitung hingewiesen. (Der Vortrag wird ausführlich veröffentlicht in der Berg- und Hüttenmännischen Zeitschrift »Glückauf« Essen.)

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Becke, Ramdohr.

W. Kunitz-Halle: Chemisch-optische Untersuchungen an der Turmalin- und Glimmergruppe.

Um das Lithiumproblem, das sich der chemisch-optischen Untersuchung der Glimmergruppe aufdrängte, einer Lösung näher zu bringen, hat der Vortragende an Hand von 20 neu ausgeführten Turmalinanalysen und den dazugehörigen kristallographisch-optischen Messungen die Isomorphieverhältnisse in der Turmalingruppe genauer studiert.

Es zeigte sich hierbei eine recht konstante Zusammensetzung der Turmaline verschiedenster Vorkommen und eine Übereinstimmung insbesondere in den Verhältnissen $SiO_2 : B_2O_3 : Na_2O : H_2O$, was auch durch zahlreiche, zuverlässige Literaturanalysen weiter bestätigt werden konnte. Unter Hinzunahme der genauen Wulfingschen Bestimmungen ließen sich dann in der Turmalingruppe zwei Hauptmischungsreihen unterscheiden:

1. Magnesia-Eisen-Turmaline, $H_5Na(Mg, Fe)_4Al_8Si_8B_4O_{41}$: Aus dem gesetzmäßigen Anwachsen des Brechungsvermögens mit zunehmendem Eisengehalt folgt die Mischungsreihe:

Mischungskomponenten	Brechungsexponenten W	Brechungsexponenten E	Achsenverhältnis a : c
$H_5NaMg_4Al_8Si_8B_4O_{41}$	1,6351	1,6144	1 : 0,4523
$H_5NaFe_4Al_8Si_8B_4O_{41}$	(1,698)	(1,658)	(1 : 0,4402)

Abweichend von Wülfing-Reiner wurde eine Abnahme des kristallographischen Achsenverhältnisses mit dem Eisengehalt gefunden, was auch den Literaturdaten gemäß für die Lithionturmaline anzunehmen ist.

Als Nebenmischungsreihe konnten auf chemisch-optischem Wege noch die Magnesia-Kalk-Turmaline abgezweigt und näher bestimmt werden; mit dem isomorphen Austausch der Gruppen $(NaAl)$ und $(CaMg)$ ist ein stetiges Ansteigen der Brechungsexponenten verbunden.

2. Lithion-Eisen-Turmaline, $H_5Na(LiAl)_2Al_8Si_8B_4O_{41}$: Im Vergleich zu den Magnesiaturmalinen hat hier, wie sich ebenfalls durch die chemisch-optische Untersuchung ergab, ein isomorpher Ersatz der *Mg*-Atome durch die äquivalente Gruppe $(LiAl)$ stattgefunden. Beruhend auf der Ähnlichkeit der Atom- und Ionenradien der Elemente *Li*, *Fe* und *Mn* erhält man eine den Lithioneisenglimmern analoge Mischungsreihe:

Mischungskomponenten	Brechungsexponenten W	Brechungsexponenten E	Achsenverhältnis a : c
$H_5Na(LiAl)_2Al_8Si_8B_4O_{41}$	1,6401	1,6202	1 : 0,4508
$H_5NaFe_4Al_8Si_8B_4O_{41}$	(1,698)	(1,658)	1 : 0.440

Die neu aufgefundene Reihe der reinen Lithion-Mangan-Turmaline ermöglicht es, den verschiedenen Einfluß von Mangan und Eisen auf die optischen Eigenschaften auseinanderzuhalten.

In beiden Reihen werden nun die Mischungsverhältnisse dadurch etwas komplizierter, daß wie in den Glimmern noch Tonerde in das Molekül eintreten kann; auf die optischen Eigenschaften ist dieser Ersatz — abgesehen vom isomorph beigemengten Eisenoxyd — kaum von Einfluß. Wählt man als dritte Komponente $H_5NaMg_2Al_{10}Si_8B_4O_{42}$ bzw. $H_5Na(LiAl)Al_{10}Si_8B_4O_{42}$, so lassen sich die Turmaline sämtlich in ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrem optischen Verhalten auf ein Dreistoffsystem beziehen. Reine Tonerdeturmaline analog den Muskoviten gibt es nicht, und so ähneln auch die Turmaline in ihren Isomorphieverhältnissen $(NaAl—CaMg;\ LiAl—2\,Mg)$ mehr den Augiten und Hornblenden als den Glimmern.

Der Vortragende konnte auch an einzelnen Turmalinen die genetischen Beziehungen insbesondere den Zusammenhang zwischen isomorphen Eintritt und der Zusammensetzung (Konzentration) des Nebengesteins auf chemisch-optischem Wege feststellen und genauer studieren.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: v. Philipsborn, Kunitz

K. Spangenberg-Kiel: Über Alkylaminalaune und andere Substitutionen im Ammoniumaluminiumalaun.

Die große isomorphe Gruppe der Alaune weist eine Reihe von auffallenden Besonderheiten auf, von denen zunächst die folgenden einstweilen kurz hier charakterisiert seien.

1. Die Differenzen der Molekularrefraktionen von Alaunen mit verschiedenem einwertigen Kation scheinen sich, soweit sich bei den wenigen wirklich verläßlichen Daten sagen läßt, wenigstens im allgemeinen innerhalb des für die betreffenden Kationen in anderen Ionengittern auftretenden Bereiches zu halten[1]). Abweichend hiervon erscheinen die Änderungen der Molekularvolumina in den gleichen Fällen, sicher außerhalb der Bestimmungsfehler, als zu gering. Dies zeigt sich in einer um etwa 50% zu kleinen Ionenradiendifferenz (Differenz von Ionenabständen), die, selbst wenn man unter Annahme von nur in den [111]-Richtungen sich berührenden Beanspruchungsbereichen rechnet, für Δ_{Rb-K} nur etwa 0,09 Å und den relativ noch kleineren Wert 0,12 Å für Δ_{Cs-Rb} ergibt. Anscheinend, aber wegen Unzulänglichkeit der verfügbaren Daten nicht ebenso sicher, ist auch der Volumeffekt beim Ersatz der dreiwertigen Kationen sowie der Anionen geringer als sonst zu beobachten ist.

Um eine Erklärung hierfür zu finden, kann man, ähnlich wie es V. M. Goldschmidt[2]) jüngst getan hat, für alle bekannten Kristallbausteine unter Zuhilfenahme optischer Daten Raumbeanspruchungsradien ermitteln und mit diesen Zahlen unter Annahme eines Wertes für $H_2O > \overset{1-}{OH} > \overset{2-}{O}$[3]) die Dimensionen z. B. der Kalialaunstruktur auf Grund der Wyckoffschen Ermittlung[4]) von T_h^6 nachrechnen. Es zeigt sich dabei, einerlei ob die tetraederähnliche Anordnung der $O + 3O$ in den SO_4-Gruppen mit den Spitzen oder mit der Basis nach einem K^+ zugewendet gedacht werden, daß die beiden Gruppen der H_2O-Dipole höchstwahrscheinlich zu 3 + 3 nach jeder Seite der durch ein $\overset{3+}{Al}$ gehenden dreizähligen Drehungsachse angebracht werden müssen. Dies würde bewirken, daß jedes $\overset{3+}{Al}$ in einer Art von trigonal deformierten kubischen dichten Kugelpackung von 12 H_2O-Molekülen gelagert wäre. Das dürfte auch chemisch wahrscheinlicher sein als eine Aufteilung von 6 H_2O um Kalium und 6 H_2O um Aluminium, wie sie Wyckoff vorschlagen möchte[5]).

Diese Packung der H_2O-Dipole muß aber, entsprechend den Kräften zweiten Grades, mit denen sie dem Al angelagert sind, ziemlich locker an-

---

1) E. Widmer, Zeitschr. f. Krist. 60, 232, bzw. P. Niggli, ebenda 255.
2) Geochemische Verteilungsgesetze VII. Die Gesetze der Kristallochemie.
3) H. G. Grimm, Zeitschr. f. Elektrochem. 1925, 474.
4) R. W. G. Wyckoff, Zeitschr. f. Krist. 57, 595.
5) R. W. G. Wyckoff, The Structure of Crystals 1924, 362.

genommen werden, weil sonst die gemessene Weite der Struktur in der trigonalen Diagonale mit den Beanspruchungsradien, wie sie sich für die übrigen beteiligten Ionenbausteine aus anderen Strukturen in der gekennzeichneten Weise herleiten ließen, nicht vollkommen erklärt werden kann. Es erscheint daher wohl nicht möglich, daß man in einer derartigen lockeren, bei Bedarf sich enger gestaltenden Packung der H_2O-Dipole um ihr Zentralatom die Ursache für den oben erwähnten auffällig kleinen Volumeffekt bei isomorphem Ionenersatz zu suchen hat. Ob Gleichartiges auch bei anderen isomorphen Gruppen mit viel Kristallwasser im Gitter auftritt, muß nachzuprüfen versucht werden.

2. Auf den gleichen Einfluß bei stärkerer Raumbeanspruchung leicht nachgebender H_2O-Packung muß es wohl auch zurückgeführt werden, daß in der Alaungruppe die H-Atome des NH_4-Radikals ziemlich beliebig durch andere organische Radikale ersetzt werden können, ohne daß die Struktur hierdurch verloren geht. In anderen Fällen, wie beispielsweise bei NH_4Cl, aber auch bei den Komplexsalzen vom Ammonium-Platinchlorid-Typus findet bekanntlich eine Anlagerung von ein bis vier Alkylgruppen sehr bald in einer Strukturänderung des Gitters Ausdruck. Bei $(NH_4)_2SnCl_6$ sind nur noch die Trimethyl- und die Tetramethylverbindung regulär und anscheinend auch noch mit der für Ammoniumzinnchlorid anzunehmenden Raumgruppe T_h^3 verträglich. In der Alaungruppe dagegen scheinen sich neben den bisher bereits bekannt gewesenen Substitutionen von Monomethyl, -äthyl, -propyl, Hydroxylamin, aktivem Amylamin und anderen, wie z. B. Tribenzylamin, Cholin sowie Coniin, auch alle übrigen Alkylaminalaune, sowie die dem Coniinalaun verwandten Pyridin- und Piperidinalaune mehr oder minder leicht darstellen zu lassen[1]).

Wegen der unter 1. gekennzeichneten Erscheinung ist es leider nicht zu erwarten, daß die Volumeffekte dieser mannigfachen Substitutionen zu einer sehr erwünschten, absolut vergleichenden Ausmessung der Raumbeanspruchung dieser Moleküle gebraucht werden können. Immerhin muß sich die relative Abstufung daraus richtig ergeben. Aber auch die Molrefraktion, z. B. für eine CH_3-Gruppe erscheint in den Alaunen mit einem Wert, der gegenüber dem in der Alkylzinnchloridgruppe etwas zu klein erscheint. Es beträgt z. B. die Zunahme der Molrefraktion bei Ersatz eines H im NH_4 durch eine CH_3-Gruppe bei den Alaunen 4,1, bei den Alkylaminzinnchloriden etwa 4,6.

3. Besonders bemerkenswert erscheint aber die kristallstrukturelle Besonderheit, die derartige substituierte Ammoniumalaune aufweisen. Wyckoff[2]) hat bereits beim NH_4-Alaun auf die Schwierigkeit der Unterbringung der H-Atome des Ammoniums in einer den Zähligkeitsbedingungen entsprechenden und gleichzeitig chemisch befriedigenden Punktlage hingewiesen. Bereits beim H_3NCH_3-Alaun tritt die Notwendigkeit ein, wegen des im Elementarparallelepiped nun vierzählig vorhandenen C-Atoms von T_h^6 zu dessen Untergruppe T_4 überzugehen[3]). Wenn man aber z. B. akt. Amylaminalaun, oder Pyridinalaun oder gar Coniinalaun betrachtet, so ergibt sich, daß weder in T_4 noch in

---

1) Vgl. bei P. Groth, Chemische Kristallogr. II, 554 ff., sowie Fabre, Compt. rend. **105**, 114.

2) l. c.

3) Ein Nachweis der Zugehörigkeit zur Klasse T ist zur Zeit noch nicht geglückt

einer der anderen Raumgruppen von T_h oder T eine Möglichkeit besteht, die C-Atome in einer der Zähligkeits- und Symmetriebedingung entsprechenden

akt. Amylamin:

Pyridin:

Coniin:

und chemisch einwandfreien Weise unterzubringen. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß eine auch nur schwache Doppelbrechung bei dem neu dargestellten Pyridin- oder Coniinalaun nie bemerkt worden ist. (Vgl. hierzu auch H. Traube, N. Jahrb. f. Min. BB. 9, 625.) Dagegen scheint für Coniinalaun von Traube die Zugehörigkeit zur Klasse T durch Ätzfiguren nachgewiesen.

Dies würde nun offenbar bedeuten, daß die von Wyckoff zuerst für die H-Atome des NH_4 im Ammoniumalaun diskutierte Möglichkeit, daß gewisse Atome im Gitter eine nicht durch die Symmetrie festgelegte Lage zu haben brauchen, hier nicht nur für eine Reihe von H-Atomen der angeführten Beispiele, sondern vor allem sogar für eine ganze Anzahl von C-Atomen gefordert werden müßte. Ob solche Fälle vielleicht nur in Gittern möglich sind, die, wie in 1. geschildert, eine große Unempfindlichkeit bei isomorphem Einbau aufweisen, ist noch fraglich. Man müßte in diesen Strukturen das ganze Molekül, ohne Rücksicht auf seine Einzelatome, als Kristallbausteine betrachten, dessen Schwerpunkt dann natürlich wieder der Zähligkeitsbedingung und, wenn man lediglich die Außenwirkung des Molekülkraftfeldes betrachtet, auch der Symmetriebedingung in der bisher nur für Einzelatome gültig angenommenen Weise entspricht.

Die erwähnten Schwierigkeiten werden nur scheinbar geringer, wenn man etwa wegen der der Symmetrie der Raumgruppe T_4 nicht gehorchenden Atome als einen formal natürlich möglichen Ausweg annehmen würde, daß sie den Anforderungen von dessen Untergruppe V_5 (alle Punkte sind hier ohne Symmetriebedingung mit drei Freiheitsgraden vierzählig) noch genügen. Einer Auffassung des gesamten Gitters als zu V_5 gehörig steht meines Erachtens im Wege, daß optisch die z. B. doch bei Coniinalaun nicht unbeträchtliche Anzahl von acht C-Atomen pro Molekül keinerlei Doppelbrechung hervorbringt, was dafür spricht, daß die Symmetrie des umgebenden Kraftfeldes sicher höher als rhombisch anzunehmen ist. Es ist daher auch fraglich, ob die sehr wünschenswerten röntgenographischen Daten in solchen Fällen die Notwendigkeit einer Zuteilung zu V_5 erweisen können, oder ob die Einordnung in V_5 lediglich einen formalen Ausweg zur Behebung der geschilderten Schwierigkeiten bedeuten würde, ebenso wie man beim NH_4-Alaun formal der H-Atome wegen die Raumgruppe T_4 hätte wählen können, die aber von den röntgenographischen Daten nicht gefunden werden konnte.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Niggli, Spangenberg, Johnsen, Schiebold, Hlawatsch.

S. Rösch-Leipzig: Über Toluyl-Enol.

Die organische Chemie ist für den Kristalloptiker geradezu ein Kuriositätenkabinett, eine Fundgrube seltsamer Phänomene und rekordartiger optischer Verhältnisse. Leider ist erst eine verhältnismäßig kleine Zahl organischer Substanzen eingehend optisch erforscht. Über eine Substanz, die kürzlich von Herrn Heinemann im Inst. f. angew. Chemie zu Leipzig dargestellt wurde, soll hier berichtet werden. Die Untersuchung dürfte interessieren wegen der außergewöhnlichen Resultate, vielleicht aber auch wegen der etwas wenig geläufigen Methoden der Untersuchung.

Toluyl-benzoylmethan-Enol $CH_3 - C_6H_4 - OCH = CH - CO - C_6H_5$ bzw. $CH_3 - C_6H_4 - CO - CH = OHC - C_6H_5$ ist ein Abkömmling des Dibenzoylmethan. Die Kristalle sind rhombisch mit tafeliger Ausbildung (100), Achsenverhältnis 3,092 : 1 : 1,166; goniometrisch konnte eine Reihe von Flächen gemessen werden, obwohl die Kristalle meist klein, die Oberflächen uneben sind. Auf der Tafel tritt die erste positive Mittellinie aus, Achsenebene ist {010}. Pleochroismus sehr schwach, blaßgelb, weiß.

Bei der Bestimmung der Brechungsverhältnisse versagten die Methode des Totalreflektometers und die Einbettungsmethode aus verschiedenen Gründen völlig, irgendeine Form der Kompensation konnte wegen zu großer Dispersion der Doppelbrechung nicht angewandt, künstliche Flächen für die Prismenmethode konnten nicht angelegt werden. Doch gelang an einem Kristall die Ermittlung von α an natürlichen Prismenflächen. Der Verlauf im Spektrum konnte von λ 760 bis λ 420 bestimmt werden. Ebenso gestattete eine Reihe von Individuen die Messung des Winkels 2 E der optischen Achsen. Um nun weitere Resultate zu gewinnen, wurde die selten angewandte Methode der spektralen Interferenzen versucht, die sehr gute Resultate ergab, zumal es durch die Güte von Herrn Dr. Löwe im Zeißwerk möglich war, einige Spektrogramme von Interferenzfarben herzustellen. Aus den Spektralinterferenzen einer Reihe von Kristallen bei Beobachtung $\perp$ 100 konnte die Doppel-

brechung $\beta - \alpha$ erhalten werden; die Ermittlung der absoluten Ordnungszahl Z jedes Interferenzstreifens geschah dabei auf eine, bisher wohl kaum bekannte Weise: Es wurde die Anzahl der Interferenzstreifen gezählt, die bei monochromatischem Licht zwischen einer optischen Achse und der ersten Mittellinie liegen, was in der Gleichung $d(\beta - \alpha) = \lambda \cdot \zeta$ einer Variation von $(\beta - \alpha)$ entspricht, während Verwendung verschieden dicker Kristalle Variierung der Dicke d bedeutet. So wurden genügend viele Gleichungen zur Gewinnung aller Unbekannten erhalten. Aus $\beta - \alpha$ konnte, da α bekannt war, β berechnet, daraus und aus $2E$ der Winkel $2V$, und schließlich die Brechung γ bestimmt werden. Die Resultate, die teils in Kurvenform, teils in Darstellungen der optischen Bezugsfläche in wahren Dimensionen gezeigt wurden, sind nun folgende: es wachsen vom roten bis zum violetten Spektralende: α von etwa 1,635 bis 1,690, β von 1,644 bis 1,805, γ von 1,932 bis 2,359, $2E$ von 30° bis 130°, $2V$ von 22° bis 60°; demgemäß sind die Doppelbrechungen: $\beta - \alpha = 0{,}009$ bis 0,115, $\gamma - \alpha = 0{,}297$ bis 0,669, $\gamma - \beta =$ 0,288 bis 0,554. Die enorme Doppelbrechung bedingt sehr große Abweichung zwischen optischer Achse und Strahlenachse; für den Winkel S zwischen ihnen wurde berechnet 3,4° im Rot, 15,6° im Violett.

Durch die außerordentlich starke Dispersion der Doppelbrechung, speziell für $\beta - \alpha$, sind stark anormale Interferenzfarben bedingt; diese konnten in Präparaten demonstriert, und auf Grund von Berechnungen im Helmholtzschen Farbendreieck eingezeichnet und daraus abgeleitet in einer Zusammenstellung von Plättchen aus dem Ostwaldschen Farbenatlas vorgeführt werden. Die letztgenannte Reihe bildet beim Vergleich mit dem Mikroskopbild eine gute Kontrolle auf alle Berechnungen und Messungen, die auf andere Weise nicht kontrolliert werden konnten.

Infolge der aufgedeckten außergewöhnlichen optischen Verhältnisse dürfte sich Toluyl-Enol zur Demonstration einer Reihe interessanter Erscheinungen gut eignen, so Dispersion der Achsen, anormale Interferenzfarben, Dispersion der Doppelbrechung, konische Refraktion.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Rinne, Rose, Rösch.

H. v. Philipsborn-Gießen: Beispiel einer Anwendung der quantitativen petrographischen Methode auf einige kristalline Schiefer.

Bei meiner Untersuchung eklogitischer Gesteine des Sächsischen Granulitgebirges, des Fichtel- und des Erzgebirges zeigte sich, daß für die Untersuchungen der Erzkomponenten die Beobachtung im Anschliff erforderlich ist. Die Identifizierung wird in vielen Fällen erleichtert, erst ermöglicht wird im Anschliff die auch für den Petrographen wichtige Erkennung der Entmischungsstrukturen und der Entmischungskomponenten. Nur im Anschliff treten ferner die oft sehr charakteristischen Grenzen zwischen Erz und Silikat scharf hervor. Auch zeigte sich, daß die Trennungsmethode in weitem Maße angewendet werden mußte, vor allem um reines Mineralmaterial zu gewinnen, und um Komponenten, die nur in äußerst geringer Menge sich vorfanden, anzureichern (zur Mikro- und Spektralanalyse). Das reine Mineralpulver diente dann erstens zu exakten Dichtebestimmungen und zweitens zu chemischen Voll- und Teilanalysen. Exakte Dichtebestimmungen, wie sie allein an mit Hilfe der Trennungsmethode gewonnenem reinsten Material möglich sind, müssen gleichwertig neben

die Bestimmung der Brechungsexponenten treten. Nur im einfachsten seltenen Falle lassen sich die Komponenten eines Mischkristalls allein aus der Lichtbrechung ermitteln (Plagioklas). In anderen Fällen ermöglicht erst die Kenntnis von Lichtbrechung und Dichte die Bestimmung der prozentualen Beteiligung der Komponenten (Beispiel ternärer Granat). Meistens aber ist sogar außer Lichtbrechung und Dichte noch die Ermittlung eines Konstituenten auf chemisch analytischem Wege erforderlich (Beispiel quaternärer Granat, Al_2O_3 zum Teil durch Fe_2O_3 ersetzt). Es dürfte sich empfehlen, auch den Schmelzpunkt diagnostisch zu verwerten. Die Diagramme, die die Beziehungen zwischen Lichtbrechung, Dichte, Schmelzpunkt und chemischen Komponenten festlegen, bedürfen eines immer weiteren Ausbaues, um die volle chemische Analyse schließlich auf Ausnahmefälle zu beschränken.

Bei der Trennungsmethode wurde als schwere Lösung ausschließlich Clericilösung angewendet. Ihre Vorzüge werden die früher gebräuchlichen Lösungen immer mehr in den Hintergrund treten lassen. Als Trennungsgefäße wurden verwendet der Haradatrichter und ein Gefäß in Gestalt des Laspeyresschen, jedoch größer und auf einer Seite mit Hahn versehen (Inhalt 150 ccm, zu beziehen durch Weiß-Leipzig, Liebigstr.). Zur Trennung kleinerer Mengen wird mit Vorteil das kleine zwischen zwei Fingern zu haltende Laspayressche Gefäß benutzt. Die Erfahrung zeigte, daß erst eine sehr feine Körnung (0,1 mm) es ermöglicht, die verschiedenen Mineralkomponenten völlig rein voneinander zu trennen und auch die homogenen Körner von denen zu scheiden, die noch aus zwei oder mehreren Mineralarten bestehen. Bei der Bestimmung der spezifischen Gewichte von Mineralpulvern ergab sich, daß sich in mehreren Gesteinen das spezifische Gewicht der Komponenten über einen ziemlich großen Bereich erstreckt, daß also ziemlich große Mischungsreihen vorhanden sind. Man muß dann unterscheiden: 1. das spezifische Gewicht des leichtesten und 2. das des schwersten Anteils und 3. das mittlere spezifische Gewicht. Das mittlere spezifische Gewicht hängt von der prozentualen Beteiligung der Mischungsglieder ab und ist im allgemeinen nicht das arithmetische Mittel des spezifischen Gewichtes der Endglieder, es kann nur mit der Pyknometermethode erhalten werden. Das spezifische Gewicht der Endglieder ergibt die Schwebemethode. Das spezifische Gewicht kann unter Berücksichtigung des erstrebten Zieles auf folgende Arten bestimmt werden: 1. Pyknometermethode, 2. Schwimmermethode, ein Glaszylinder, unten mit Seidengaze verschlossen, wird in das Gefäß getaucht, in diesen Glaszylinder, der nun schwere Lösung ohne Mineralpulver enthält, kann der Schwimmer getaucht werden. 3. Schwere Lösung wird herauspipettiert und gewogen, hier stört Mineralpulver nicht. 4. Der Brechungsexponent der schweren Lösung wird bestimmt und die Dichte aus einer Kurve abgelesen. 5. Ist nur sehr wenig Mineralpulver vorhanden, so verfährt man analog der Einbettungsmethode. In einem kleinen zylindrischen Gefäß, durch Aufkitten eines Glasrohres (3 mm hoch, 4 mm Durchmesser) auf einen Objektträger hergestellt und mit Deckglas verschlossen, beobachtet man unter dem Mikroskop Steigen oder Fallen in einigen Tropfen verschiedener Clericilösungen von vorher bestimmter Dichte. Gewichtsmäßige Trennung, zu welcher naturgemäß das feinste Pulver nicht abgesiebt werden darf, lieferte gute Resultate. Schottsche Glasfiltergefäße ermöglichen Auffangen, Waschen und Wägen in einem Gefäß. Mit Hilfe der Trennungsmethode angereicherte Erzkomponenten werden

zweckmäßig in Schleiflack eingebettet und angeschliffen. Bei der Untersuchung des bekannten Pyroxengranulits von Hartmannsdorf gelang es nach den skizzierten Methoden trotz seiner Feinkörnigkeit, Ilmenit, Granat, Hypersthen, Klinopyroxen und Plagioklas vollkommen rein zur Analyse zu trennen. Hypersthen und Pyroxen wurden überdies in schwere und leichte Fraktionen geteilt und jede Fraktion analysiert. Mit Hilfe der Brechungsexponenten und durch Extrapolation konnten die ganzen Mischungsfelder diagrammatisch dargestellt werden. Welche Konstituenten einander ersetzen und welche konstant bleiben, konnte auf diese Weise ermittelt werden. Zur Bestimmung der quaternären Granate wurden Dreiecksdiagramme für verschiedenen Fe_2O_3-Gehalt entworfen. Aus diesen Diagrammen läßt sich mit Hilfe von n, d und Fe_2O_3-Gehalt die Beteiligung der Komponenten bis auf 3 oder 4 Molprozente genau ablesen. Auch für die Hypersthene mit R_2O_3 und für verschiedene Klinopyroxene konnten neue Diagramme gezeichnet werden.

Die Möglichkeit, mit Hilfe schwerer Lösung völlig reines Mineralpulver nach dem spezifischen Gewicht in verschiedene Fraktionen getrennt zu erhalten, wird auch in anderen Fällen eine Aufklärung über den Ersatz der einzelnen Komponenten bringen können. Es ist z. B. beabsichtigt, einen isomorph geschichteten Turmalin mit der Trennungsmethode in vier oder fünf Fraktionen zu zerlegen und diese Fraktionen zu analysieren.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Becke, Ramdohr, Kunitz, v. Philipsborn.

4. Sitzung.

Freitag, den 17. September, abends 8 Uhr.

Vorsitzender: Prof. Dr. L. Milch-Breslau.

Dr. Walter Schmidt-Leoben: Zur Quarzgefügeregel.

Nach der im Vorjahre auf der Tagung in Zürich referierten ausführlich in Tschermaks Mitteilungen **38**, **293** veröffentlichten Methode wurden eine größere Anzahl Gesteine untersucht. Sie stammten aus einem Profile, das vom Hafner im penninischen Zentralgneiße der Ostalpen durch die penninische Schieferhülle, untere und obere Radstädter Decken am Radstädter Tauern bis ins Oberostalpin gezogen wurde.

Es zeigte sich eine ziemliche Mannigfaltigkeit der Regelungsformen, die aber recht wohl sich in eine Reihe einordnen ließ. Es erwies sich, daß für die Stellung eines Gefüges in der Reihe nicht bloß die Bedingungen der Umformung, sondern auch die im Gestein beteiligten anderen Mineralien von Bedeutung sind.

Allen Regelungsformen gemeinsam ist, daß sich stets in der Schieferungsebene eine Richtung findet (die Richtung der Durchbewegung), die eine ausgesprochene Häufung der Quarzachsenlagen darstellt. (Gammaregel Sanders.)

An der Spitze der Reihen stehen Gefüge, in welchen durch diese Richtung zwei Großkreise der Überbesetzung gehen, die mit der Schieferungsebene gleiche, aber von Fall zu Fall wechselnde Winkel bilden, von 42 bis 90° (Zweigürtelbilder). Solche von 60° scheinen besonders bevorzugt zu sein (vgl. Sander). »Zur petr.-tektonischen Analyse«, Ib. Geol. Bundesanst. Wien **26**, **223** ff.

Durch das Zusammenklappen der beiden Großkreise entwickelt sich daraus der Typus der Eingürtelbilder (Typus Mugigneiß der früheren Darstellung), wobei aber immer noch das Maximum um den Schieferungspol deutlich quer auseinandergezogen bleibt.

Eine weitere Entwicklungsform, die gerne mit dem Dazutreten von reichlich Glimmer und besonders Kalzit zur Ausbildung kommt, ist die der sogenannten Kreuzgürtelregelung. Sie entsteht aus dem Eingürtelbild dadurch, daß die Häufungsstelle im Schieferungspole quer zum ersten Gürtel auseinandergezogen wird, sie kann zu einem vollständigen, meist lückenhaft besetzten Großkreise werden, der senkrecht zum ersten und der Schieferung steht (früher Typ Greiner-Val Piora), bis weit herunter in der Reihe bleibt aber das Maximum der Gammaregelung hochbesetzt und scharf.

Der Versuch einer theoretischen Erklärung mußte sich zunächst mit dem Zweigürtelbild befassen. Als Leitfaden der Erklärung muß die Erfahrung der Metallographen dienen, daß die Regelung in einer Einordnung der dichtest besetzten Raugittergeraden und Ebenen in die Richtungen der Umformung besteht, als welche bei uns Schieferungsebene und Richtung der Durchbewegung wirken.

Nach den Untersuchungen Nigglis in »Beziehungen zwischen Struktur und äußerer Morphologie von Quarz«, Zeitschr. f. Krist. 68, 295 sind als dichteste Raumgitterrichtungen anzusehen $[0001]$, $[2\bar{1}\bar{1}0]$, $[2\bar{1}\bar{1}3]$

Die Häufungsstelle der Gammaregelung entspricht unmittelbar der Einstellung von $[0001]$ in die Durchbewegungsrichtung.

Bezüglich der beiden Großkreise mit ihren Häufungsstellen in der Quernormalebene ist aber zunächst auszusagen, daß sie nicht rein durch Einstellung einer anderen Gitterebene in die Schieferungsebene entstehen können, da ja ihr Winkel nicht feststeht. Hier muß eine Konkurrenz zweier verschiedener Gitterebenen mitspielen, die je nach dem Gang der Reibungsverhältnisse mit den äußeren Bedingungen zu verschiedenen Endlagen führen kann.

$(10\bar{1}1)$ mit $[2\bar{1}\bar{1}0]$ als Gleitrichtung führt zu einer Häufungsstelle im Querkreis, die 38° gegen die Schieferungsebene geneigt ist und die schrägsten der aufgefundenen Großkreise mit der Neigung 42° scheinen im wesentlichen so entstanden zu sein. Für die anderen muß man aber nach einem Konkurrenten suchen und der ergibt sich in der dritten Gleitmöglichkeit $[2\bar{1}\bar{1}3]$ in etwa $(2\bar{1}\bar{1}2)$, die für sich eine Häufungsstelle im Längskreis unter 41° zur Schieferung ergeben würde. Die Konkurrenz beider führt zu Zwischenlagen der besetzten Großkreisen, wobei die Neigung 60° als Symmetrale bevorzugt sein kann. Hingewiesen sei auf die Übereinstimmung dieser Anschauung mit den Erfahrungen der Böhmschen Streifung, auch hier treten neben Lagen die der Basis nahe stehen, solche auf, die nahe der Rhomboederfläche liegen, aber auch flachere Rhomboeder werden gemeldet. Sie hat also die Lagen, welche als Normalflächen zu unseren besetzten Großkreisen gefordert werden, kann also recht wohl als Zerrüttung des Raumgitters durch Translation gedeutet werden. Mügge, Becke, Sander, Fischer, vgl. des letzteren »Mechanisch bedingte Streifung an Quarz«. Zentralbl. f. Min. A 25, 210.

Die Eingürtelregelung entsteht aus der Zweigürtelregelung durch Zusammenklappen der beiden Großkreise, was insbesondere auf erhöhte Beteiligung der Translationsrichtung $[2\bar{1}\bar{1}3]$ zurückzuführen ist.

Die weitere Entwicklung zu Kreuzgürtelbild ist aber auf einen anderen Einfluß zurückzuführen. Es wird die Anhäufung im Schieferungspol in der Querrichtung auseinandergezogen, die Anhäufung der Gammaregelung bleibt dagegen scharf. Es läßt sich dies unschwer dadurch erklären, daß wohl die Einregelung der Gittergleitrichtung in die Großgleitrichtung noch in ähnlicher Schärfe erfolgt wie früher, dagegen auf die Einregelung der Gittergleitfläche in die Großgleitfläche nicht mehr derselbe Wert gelegt wird. Das Korn darf daher um die Großgleitrichtung pendeln. Für die Darstellung der Gammaregel führt dies zu keiner Beeinträchtigung der Schärfe, da in diesem Falle die eingeregelte Gitterrichtung mit der vermessenen opt. Achse zusammenfällt, das Pendeln kann daher nicht zur Darstellung kommen. Alle anderen Einregelungen, bei denen die die vermessene Richtung mit der sich einregelnden Fläche einen Winkel bildet, müssen dieses Pendeln zeigen. Für mich bildet diese Erfahrung einen Beweis dafür, daß bei der Schieferung eine in der Schieferungsebene liegende Gerade ausgezeichnet ist als Hauptbezugsrichtung der Regelung, was wohl mit der früher vorausgenommenen Anschauung in Einklang zu bringen ist, daß es sich bei diesen Beispielen um eine Regelung nach Gleitung und nicht nach Hauptbeanspruchungsrichtungen handelt.

Hingewiesen wurde noch auf die tektonischen Ergebnisse dieser Gefügeuntersuchungen, die die unmittelbare Festlegung der Durchbewegungsrichtung ermöglicht, wie an zwei Beispielen gezeigt wurde.

In der Diskussion sprach Herr Niggli.

F. K. Drescher: Über dioritische Assimilationsgesteine.

Gelegentlich der Frage, ob bei der Bildung dioritischer Gesteine — besonders in den Randzonen granitischer Massive — Differentiations- oder Assimilationsvorgänge angenommen werden müssen, erscheint das Beispiel eines Gesteinsvorkommens aus dem Granitmassiv von Strehlen-Friedeberg von Bedeutung.

Dieser Granit gehört der jüngeren, variskischen Generation an; er ist in einen bereits prägranitisch vergneisten Rahmen eingedrungen, der bei den Injektionsvorgängen zum Teil zerbrach und dessen Reste nun als im kleinen diskordante Schollen in der jüngeren Schmelze eingebettet liegen. Die Tektonik dieses Massivs wurde aufgeklärt durch H. Cloos und seine Mitarbeiter.

Das Vorkommen, welches den folgenden Betrachtungen zugrunde liegt, befindet sich nahe des Steinberges, südlich der alten schlesischen Stadt Neiße, in dem südlichen Abschnitt des Massivs und zwar hart am Ostkontakt des Granits gegen metamorphe, vergneiste Schiefer; diese bilden das Liegende der mächtigen und bunten Serie kristalliner Gesteine, welche sich mit NNO-Streichen an die fossilführenden Schichten des Ziegenhalser Unterdevons anschließen.

In der Nähe der genannten Erhebung des Steinberges verläuft die Massivgrenze. Der Kontakt ist unscharf. Auf einer Strecke von einigen 100 Metern senkrecht zum Streichen der Schiefer lassen sich in der Grenzzone diskordante Glimmerschieferschollen auffinden, die überall die Spuren einer älteren Vergneisung in Form konkordanter Injektionen lit par lit zeigen. Lokal ist die Stoffzufuhr verstärkt. Die lagenweise Anordnung der einer ehemaligen Schichtfläche entsprechenden feinen Glimmerbänder ist an solchen Stellen fast ver-

schwunden, der Zusammenhang der Biotitlamellen zerstört, und oft deutet nur noch in Kontaktnähe eine schwache Parallelstellung der Biotite die ehemalige Schichtfläche an. Der Charakter des durch vermehrte Stoffzufuhr aus den Schiefern entstehenden gneisgranitartigen Gesteins ist im allgemeinen ziemlich massig.

Die injizierten Schiefer zeigen nun (Bruch Sanner, Naasdorf) etwa 10 bis 80 cm mächtige, streng konkordante Einlagerungen, die sich in ihrem makroskopischen Befund stark von den Paraschiefern der engeren Umgebung unterscheiden. Es sind blaugraue, sehr feinkörnige Gesteine, die hauptsächlich aus Quarz-Feldspatkörnern und dunklem Biotit bestehen. Sie sind schwach schiefrig. Die Schieferungsfläche entspricht der Schichtfläche der umgebenden injizierten Schiefer. Gelegentlich treten in den Einlagerungen größere, zusammenhängende Biotitflatschen auf, die mit den feinkörnigen Partien wechsellagern. Auf Grund des Verbandes ist kein Zweifel darüber möglich, daß hier ein primärer Facieswechsel in einem hochmetamorphen Sediment — der Wechsel von tonig zu sandig — erhalten geblieben ist.

Das Schliffbild läßt die geringe Schiefrigkeit nur eben angedeutet erkennen. Die Textur gleicht der eines metamorphen Sandsteins. Am stärksten vertreten ist Quarz. Er bildet isometrische, auch eckige Körner, die nur selten schwach miteinander verzahnt sind. Die Anzeichen für Deformationen der Quarze sind ganz gering. Quarzgefügeregelung ($\alpha' \parallel$ der Trasse der Schieferung) ist sehr schwach. Kataklastische Erscheinungen fehlen ganz. Neben Quarz ist Biotit das herrschende Mineral. Er ist im Gegensatz zu ersterem regelmäßig angeordnet und veranlaßt die schwache Schiefrigkeit des Gesteins. Plagioklas tritt hinter Quarz und Biotit zurück. Seine Individuen zeigen nie besondere Größe. Zonarer Bau fehlt fast völlig. Nach Lichtbrechung und Auslöschungsschiefe liegt ein basischer Oligoklas mit einem Anorthitgehalt von etwa 32 % vor.

Diese feinkörnigen Einlagerungen der injizierten Schiefer setzen nun an mehreren Stellen b a n d a r t i g in den benachbarten Gneisgranit fort, ohne daß dabei der ursprüngliche Zusammenhang verloren geht oder eine Auflösung in einzelne Bruchstücke, ein den Schieferlamellen ähnliches Zerfasern, eintritt. Die Veränderungen, die in diesen rings vom Gneisgranit umgebenen Bändern vor sich gehen, sind recht erheblich. Im mikroskopischen Bild überrascht das massenhafte Auftreten großer porphyroblastischer Plagioklase; zwischen und in diesen sind die Reste der Einlagerung, vor allem Quarze, in mitunter zusammenhängenden Pflastern grundgewebsartig erhalten. Die Schieferung ist fast vollkommen verloren gegangen. Die Verteilung der Biotite ist eine andere; an Stelle der gleichmäßigen Anordnung tritt oft eine putzenartige Anhäufung. Im Gegensatz zu den Kalknatronfeldspäten der Einlagerung sind die großen porphyroblastischen Plagioklase fast immer zonar gebaut und zwar herrscht in den untersuchten Schliffen (mit wenigen Ausnahmen gelegentlicher Rekurrenzen) normale Zonenfolge. Die Hüllen sind vorwiegend saurer als die Plagioklase der Einlagerung. Der Anorthitgehalt des Kerns beträgt etwa 38 %, derjenige der Hüllen geht bis 23 % herunter.

Die chemische Zusammensetzung ist in N i g g l i schen Projektionswerten für die Einlagerung: *si* 324, *al* 36,5, *fm* 30, *c* 15, *alk* 18,5, *k* 0,25; für das sich aus ihr entwickelnde Band: *si* 276, *al* 37,5, *fm* 23, *c* 14,5, *alk* 25, *k* 0,25. Danach sind die Werte für *al* und *c* annähernd gleich, *fm* ist im Band gegenüber der Einlagerung stark gefallen, die Alkalien erheblich ge-

stiegen. Die entsprechenden Werte für den das Band umgebenden Gneisgranit sind: *si* 324, *al* 40, *fm* 18, *c* 18, *alk* 24, *k* 0,29, d. h. *al* ist bei gleicher *si*-Zahl höher, *fm* geringer, die Alkalien viel stärker vertreten als in der Einlagerung. Die höhere Alkalizufuhr darf unbedenklich auf die Nähe der aktiven sauren Schmelze (Gneisgranitbildung) zurückgeführt werden, deren Einwirkung auf die durch die umgebenden Schiefer besser geschützten Einlagerungen nicht so zur Geltung kommen konnte.

Die Eintragung der Analysenpunkte in ein Beckesches *Si-U-L*-Dreieck zeigt den Projektionspunkt für die Einlagerung im oberen Teil des Sedimentfeldes; das sich aus ihr entwickelnde Band liegt aber bereits ziemlich hoch im Eruptivfeld. Der ältere Gneisgranit befindet sich nahe der Grenze von Eruptiv- und Sedimentfeld. Aus ihm sind im Band imprägnativ hauptsächlich *L*-Basen aufgenommen worden, wodurch der Projektionspunkt des Bandes nach oben verschoben wurde.

Die Erscheinungen, welche sich in der Einflußsphäre des — gegenüber dem Gneisgranit — jüngeren Granits (Steinberggranit) beobachten lassen, zeigen mit den bisher geschilderten Verhältnissen manches Gemeinsame. Dieser diskordante Granit enthält in der Nähe der injizierten Schieferschollen häufig zahlreiche, blaugraue, feinkörnige Einschlüsse von wechselnder Begrenzung, die in der Größe zwischen einer Faust und etwa 2 m³ max. schwanken. Diese Gebilde konnten zunächst unbedenklich für Differentiationserscheinungen — basische Konstitutionsfacies, beim Aufsteigen der Schmelze abgesaigerte basische Anteile oder dergleichen — gedeutet werden, um so mehr, als die gleichen Gesteinstypen von quarzdiotitischem Habitus im ganzen Gebiet zahlreich auftreten und allgemein in diesem Sinne aufgefaßt wurden. Bei fortschreitendem Abbau ließ sich nun eine Häufung dieser Einschlüsse in der Nähe der die feinkörnigen Einlagerungen enthaltenden Schieferschollen feststellen. Die Vermutung, in den Einschlüssen des Steinberggranits assimilierte Reste dieser Einlagerungen vor sich zu haben, lag daher nahe.

Das Schliffbild zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit den vorhergehenden Gesteinen. Grundgewebe, dunkle Gemengteile, Porphyroblasten, alles läßt die gleichen Verhältnisse erkennen. Infolge der stärkeren Umkristallisation finden sich gelegentlich typische Erstarrungsstrukturen. Eine Abweichung bedeutet die häufige Führung von Kalifeldspat, zum Teil in Form von Mikroklin. Für die Bildung dieses Kalidfeldspats scheint durchaus der die Einschlüsse umgebende Steinberggranit verantwortlich zu sein, dessen Kalifeldspatgehalt recht erheblich ist. (Plagioklas: Kalifeldspat = 1 : 0,9.)

Die Nigglischen Projektionswerte für den Steinberggranit sind: *si* 427, *al* 47, *fm* 11, *c* 8, *alk* 34; *k* 0,41; diejenige für die Analyse eines Einschlusses: *si* 340, *al* 42, *fm* 18, *c* 12,5, *alk* 27,5, *k* 0,39.

Der Vergleich mit den Zahlen für die feinkörnige Einlagerung der injizierten Schiefer ergibt, daß die Werte der Einschlüsse sich denjenigen des sie umgebenden Steinberggranits zu nähern suchen und immer zwischen der Einlagerung und dem letzteren liegen! Diese Tatsache erlaubt den wohl sicheren Schluß, daß als Ausgangsmaterial für die Einschlüsse jene feinkörnigen Einlagerungen der Schiefer in Betracht kommen. Infolge der Erhöhung aller der Werte, die Feldspatsubstanz bedingen, muß imprägnative Zufuhr von Feldspatmaterial sicher angenommen werden.

Aus all dem geht hervor, daß in den Einschlüssen des Steinberggranits keine Differentiationsprodukte vorliegen, sondern daß ausgesprochene Assimilationsvorgänge das ursprünglich sedimentogene Ausgangsmaterial einem dioritischen Typus anglichen.

In diesem Zusammenhang sei darauf verwiesen, daß südöstlich des Steinberges bei Friedeberg ein Gestein ansteht, das makroskopisch mit den Einschlüssen des Steinberggranits identisch erscheint. Dies Gestein, der Granodiorit von Sorge, befindet sich im gleichen geologischen Verband und ist dem Granit nur in größerer Masse als mächtige Linse eingelagert. (Eine Beschreibung dieses Gesteins erfolgte durch P. Scharff, Diss. Greifswald 1920.) Der Mineralbestand ist im wesentlichen der gleiche wie derjenige der Steinberggraniteinschlüsse. Das Strukturbild zeigt nicht mehr so deutlich den Unterschied zwischen Grundgewebe und Porphyroblasten. Der Chemismus ist fast ident mit dem der Einschlüsse des Steinberggranits. Die Nigglischen Projektionswerte ergeben: *si* 323, *al* 41,5, *fm* 19,5, *c* 13, *alk* 26, *k* 0,38. Auf Grund dieser Gleichheit im Chemismus, Übereinstimmung in Mineralbestand und Struktur, schließlich der Identität der geologischen Stellung nach ist eine ähnliche Genese wie diejenige der Steinberggraniteinschlüsse für den Granodiorit von Sorge wohl zu vermuten. Möglicherweise läßt sich auf Grund neuer Aufschlüsse eine geologische Entscheidung herbeiführen.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Johnsen, Niggli, Milch.

S. Rösch-Leipzig: Über Analyse und Darstellung von Interferenzfarben.

Die Analyse der Interferenzfarben ist bereits von einer Reihe von Forschern gefördert worden, so daß hierüber wenig prinzipiell Neues gesagt werden kann. Anders steht es mit ihrer Darstellung. Die exakte Bestimmung einer Interferenzfarbe ist nur möglich auf Grund der Joung-Helmholtzschen Theorie der Drei-Farbenempfindung des Auges. Man hat die betreffende Farbe in ihr Spektrum aufzulösen, das bei Interferenzfarben stets einen wellenförmigen Verlauf mit Intensitätsmaximis — und minimis hat; dabei ist die Einheit der Intensität für alle Farben gleich anzusetzen, im Gegensatz zum Spektrum der physiologischen Empfindung des Auges bei Sonnenlicht; die Maxima haben somit im ganzen sichtbaren Gebiet gleiche Höhe. König und Dieterici haben zuerst für jede Stelle des Spektrums weißen Lichtes die Größe jeder der drei Grundempfindungen bestimmt, Franz Exner hat die Messungen verbessert; die Kurven der drei Grundempfindungen R, G und V sind im Weißspektrum so eingetragen, daß ihre Flächeninhalte gleich sind. Man hat nun im Spektrum der zu prüfenden Farbe jeden Wert mit den entsprechenden Werten der drei Gr.-Kurven zu multiplizieren und erhält drei neue Kurven, die ihre Minima an den gleichen Stellen haben wie das ursprüngliche Interferenzspektrum. Planimetriert man diese Kurven aus, so erhält man für die Flächeninhalte drei Zahlen, die Komponenten der Interferenzfarbe für R, G und V. Diese Komponenten können nach den bekannten Sätzen der Schwerpunktkonstruktion in ein Farbendreieck eingezeichnet werden, das als Ecken die drei Grundempfindungen, als Mittelpunkt den Ort für Weiß enthält.

In dieser Darstellungsart wurden im Dreieck die Orte der Spektralfarben, der Newtonschen Farben und der Interferenzfarbenskala für Toluyl-Enol ($\beta - \alpha$) gezeigt; sie stellen Kurven dar von charakteristischem Aussehen.

Zur Veranschaulichung ist es weiterhin angenehm und erwies es sich als nützlich, die errechneten Farben mit Hilfe des Ostwaldschen Farbnormenatlas zu realisieren. Dazu ist nötig, für jede Farbe aller Ostwaldschen Farbenkreise den Ort im Farbendreieck zu wissen. Eine dahingehende Untersuchung für die 1. Auflage des Farbenatlas von K. W. F. Kohlrausch vorgenommen, ist aber für den neuen wesentlich modifizierten Atlas noch nicht durchgeführt. Es ist geplant, diese Bestimmung in der nächsten Zeit zu unternehmen.

Wichtig ist noch bei einer Farbe die Angabe ihrer Helligkeit; diese steht in gewisser Beziehung zu Ostwalds Schwarz-Weiß-Gehalt. Nach neueren Darlegungen von Fr. Exner kann die Helligkeit auch aus dem Spektrum der Farbe errechnet werden. Diese dritte Dimension, die zu Farbton und Sättigung im Farbdreieck hinzukommt, kann in einem zweiten Diagramm zum Ausdruck gebracht werden, die das Dreieck ergänzt, z. B. bei den Newtonschen Farben in rechtwinkligen Koordinaten mit Keildicke als Abszisse, Helligkeit als Ordinate. Die beiden Bilder entsprechen dann dem Grundriß und Aufriß eines Raummodells, und ermöglichen die Auswahl entsprechender Ostwaldscher Atlasfarben.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Rinne, Johnsen, Rose, Spangenberg, Rösch.

W. Eitel-Charlottenburg: Die Natur der Aluminiumsilikate.

Nach den früheren Untersuchungen von Bowen und Greig über die Gleichgewichte im System SiO_2—Al_2O_3 liegen die Verhältnisse der Bildungsbedingungen der natürlichen und synthetischen Aluminiumsilikate bei weitem verwickelter, als man ehedem nach älteren Arbeiten angenommen hatte. Es ergab sich nach den Untersuchungen der genannten Autoren das eigentümliche Bild, daß die als Mullit bezeichnete Kristallphase zwar dem natürlichen Sillimanit überaus ähnlich sich verhält, von diesem aber doch nach Zusammensetzung und thermischen Verhalten sehr verschieden sein soll. Das Problem des gegenseitigen Verhaltens von Mullit und Sillimanit veranlaßte eine eingehende röntgenographische Untersuchung derselben, welche H. Mark und P. Rosbaud ausgeführt haben, und zwar mit dem Ergebnis, daß die tatsächlich bestehenden Unterschiede der genannten Kristallarten nicht auf einem erheblichen Unterschied der Kristallstruktur beruhen können, sondern, daß sie wohl nach der Feinstruktur miteinander wesensgleich sind, die erwähnten Verschiedenheiten aber auf eine überaus feindisperse Natur der Mullitphase zurückzuführen sind. Es ergibt sich das überaus eigenartige Bild, daß eine chemisch und physikalisch homogen erscheinende Kristallart wie Mullit in Wirklichkeit eine sehr feine Einlagerung von Tonerde in einem feinstfaserigen Gerüst von Al_2SiO_5-Kristallen darstellt, woraus sich auch die gegenüber den reinen Kristallarten Al_2SiO_5 und Al_2O_3 so wesentlich veränderten Eigenschaften erklären.

Eine derartige feindisperse Natur des Mullits muß naturgemäß ihre Ursache in einem komplizierteren thermischen Verhalten der tonerdereichen Gemische des Systems SiO_2—Al_2O_3 haben, als dies in dem bekannten Zustandsdiagramm nach Bowen und Greig zum Ausdruck kommt. Direkte Untersuchungen über die vermuteten Zerfallserscheinungen des reinen Alu-

miniumsilikats Al_2SiO_5 mußten vielmehr von der Tatsache ausgehen, daß dieses Silikat eine ausgeprägt endotherme Verbindung ist, wie dies bereits deutlich aus älteren Untersuchungen von Tschernobajeff und Wologdine hervorgeht. E. Kordes gemeinsam mit dem Vortragenden ist es nach schwierigen Vorversuchen gelungen, den Nachweis zu führen, daß das nach dem statischen Verfahren der Abschreckungsversuche von Bowen und Greig erhaltene Zustandsdiagramm SiO_2—Al_2O_3 verschieden ist von einem solchen, welches man bei schnellem Arbeiten erhält. Es ergibt sich die überaus bemerkenswerte Tatsache, daß unter letzteren Verhältnissen sich das Aluminiumsilikat Al_2SiO_5 erst in der Schmelze aus den Oxyden bildet, und daß bei wiederholtem Erhitzen eines bestimmten Gemenges sich die molekularen Gleichgewichte immer mehr den Verhältnissen nähern, welche man bei statischem Arbeiten wiederfindet. Unter den letztgenannten Arbeitsbedingungen ist aber stets bereits wieder ein Teil der in der Schmelze entstandenen Aluminiumsilikat-Moleküle exotherm zerfallen, und man erhält also für gewöhnlich ein heterogenes Gemenge mit einer überaus feinfaserigen Kristallphase, die durch eingelagertes Aluminiumoxyd einen ausgesprochenen Überschuß an Al_2O_3 analytisch aufweist. Diese Kristallphase entspricht bei den gewöhnlich eingehaltenen Schmelz- und Kristallisationsbedingungen einem Optimum, welches als Mullit bezeichnet worden ist und auch zweckmäßigerweise weiterhin besonders in der technologischen Literatur genannt werden mag.

Die Existenz des Mullits als selbständiges Mineral wird durch die erwähnten Befunde allerdings betroffen; er ist vom mineralogischen Standpunkte aus wohl nicht mehr als eigene Spezies aufrechtzuerhalten. Es kann nur die Frage sein, ob die Natur des eingelagerten Aluminiumoxydes als die einer festen Lösung verstanden werden soll, oder ob die Dispersität geringer ist, vielleicht auch eine gewisse Analogie zu der zeolithischen Einlagerung des Wassers in die bekannten Silikate der Zeolithgruppe angenommen werden könnte. Es ist außerordentlich schwierig, jetzt schon eine klare Lösung des Problems zu verheißen; nach der Ansicht des Vortragenden ist eine Art kolloidfeiner Einlagerung die wahrscheinlichste, wofür das Röntgenstrahlenverhalten der Mullite und auch mikroskopische Untersuchungen bei stärksten Immersionssystemen zu sprechen scheinen. Es liegt im Mullit eben ein disperses System aus zwei Kristallarten vor, welche beide durch eine außerordentlich große Keimzahl der Kristallisation ausgezeichnet sind, in dem aber das Aluminiumsilikat Al_2SiO_5 durch seine ausgesprochen fadenartige Molekularkonfiguration einen starken Vorsprung der Kristallisationsgeschwindigkeit in der Faserachse erhielt, so daß zwischen den äußerst schnell anschließenden Faserkristallen die kleinen Korundkriställchen schon in frühen Kristallisationsstadien eingeschlossen werden.

Die thermischen Konsequenzen dieser zunächst nur als eine Arbeitshypothese entwickelten Gedanken werden in nächster Zukunft von uns nachgeprüft werden. Es muß vor allen Dingen eine genaue Untersuchung der endothermen Bildung des Aluminiumsilikats vorgenommen werden, sowie eine ins Einzelne gehende Nachprüfung der oben ausgeführten Zerfallserscheinungen.

Als eine mineralogisch besonders wichtige Erkenntnis zufolge der Untersuchung von H. Mark und P. Rosbaud über die Feinstruktur auch der natürlichen Aluminiumsilikate ergibt sich, daß die als total instabil von F. Neumann (1924) erkannte Kristallart Disthen eine ungewöhnlich dichte

Struktur besitzt, der Andalusit wesentlich weniger dicht gefügt ist und der Sillimanit das weiteste Gefüge hat. Wenn letzterer in bezug auf das Molekül Al_2SiO_5 einfach polymer ist, so erscheint der Andalusit doppelt und der Disthen vierfach polymer. Diese Tatsache ist für die in der Natur gegebenen Bildungsbedingungen der genannten Aluminiumsilikate in verschiedenen Tiefen der Erdkruste von erheblichem Interesse.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren: Rinne, Eitel, Johnsen, Schiebold, Spangenberg, Bernauer, Schmidt-Leoben.

Johnsen-Berlin führte zum Vortrag Eitel folgendes aus: Die Experimentaluntersuchungen über Al_2SiO_5 gewähren auch petrologische Perspektiven. Freilich ist das natürliche Auftreten von Andalusit, Sillimanit und Disthen sehr verwickelt: in der Mesozone finden sich alle drei, in der Katazone (sowie im Eruptivkontakt) nur Andalusit und Sillimanit, obwohl die größte Dichte dem Disthen zukommt. Die Beckesche »Volumenregel« ist eben, wie schon ihr Name sagt, kein Gesetz, sondern eine Regel, deren Geltung z. B. durch folgendes Prinzip eingeschränkt wird. Diejenige von zwei Kristallarten einer chemischen Verbindung, die sich gegenüber der anderen endotherm verhält, ist bei höheren Temperaturen stabil und danach in einer tieferen Tiefenzone zu erwarten als die andere; diese endotherme Kristallart besitzt aber oft eine kleinere Dichte als die exotherme (α- und β-Quarz, α- und β-Schwefel); danach wäre die weniger dichte Kristallart in größerer Tiefe stabil als die dichtere. Das genannte Prinzip und das Beckesche wirken also vielfach einander entgegen und schränken sich gegenseitig ein; das erstere gilt nur für konstanten Druck und das letztere nur für konstante Temperatur in aller Strenge.

F. Rinne führte zum Vortrag Eitel folgendes an. Ein Al_2O_3-Gehalt über den Rahmen einer einfachen Formel hinaus, im vorliegenden Falle also ein Befund von mehr Al_2O_3 als die Sillimanitformel $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ erfordert, besteht, wie bekannt, öfter bei Augitmineralien. Vielleicht liegt im Mullit eine Analogie dazu vor, die es, wie bei den Pyroxenen, unnötig erscheinen läßt, eine neue Mineralart aufzustellen. Ich möchte in der Hinsicht auf Bemerkungen hinweisen, die ich bei einer einschlägigen Erörterung in der Zeitschrift für Kristallographie **61**, 113 über das Verhältnis von Mullit zu Sillimanit gemacht habe.

F. Rinne-Leipzig: Über Spannungen und ihre Auslösung durch Bruch und Gleitung.

1.

Die mit zahlreichen Lichtbildern verbundenen Darlegungen des Vortragenden gingen von der Unterscheidung primärer und sekundärer Spannungen aus. Erstere finden sich bei allen Verknüpfungen von Teilen zu einer höheren Einheit, wobei sich der zwangsweise Zusammenhalt von astronomischen Ausmaßen ab bis zu feinbaulichen Teildistanzen vollziehen kann. Letzteres ist der Fall beim Atom und Molekül, bei parakristallinen Stoffen und bei Kristallen. Die am Schluß der Reihe genannten beiden Gruppierungsformen ermöglichen eine Untersuchung der Spannungsverteilung mittelst polarisierten Lichtes, sofern nicht, wie bei den regulären Kristallen, die Aggregierung der Feinbauteile

eine Orientierung gleicher primärer Hauptspannungen in drei senkrecht aufeinanderstehenden Richtungen mit sich bringt. Die Auslöschungsrichtungen einer doppelbrechenden Platte sind in bekannter Art Funktionen der Verteilung der optischen Hauptrichtungen und damit der inneren Hauptspannungsvektoren.

Sekundäre Spannungen sind Zusätze zu den primären Spannungen und in feinbaulichem Sinne durch Atomverlagerung und daraus sich ergebende Atomumformungen bedingt. Erstrecken sich die Areale solcher Umformungen auf Dimensionen, die denen der Lichtwellen angepaßt sind, so werden die sekundären Spannungen dem optischen Studium zugänglich. Durch Feststellung der Auslöschungsrichtungen gelangt man zu einem Spannungsnetz mit sich jeweils rechtwinklig schneidende Linien. Die Kurven gleicher Auslöschung ergeben die Spannungsisoklinen und die optischen Isochromen vermitteln die Lage der Isotonen.

Hervorgerufen werden solche Erscheinungen der sekundären Spannungen vielfach im stofflichen Felde (z. B. bei isomorphen Mischungen), bei topochemischen Abbauvorgängen und bei Imbibitionen, durch magnetische und elektrische Kräfte (z. B. Kerreffekt), sowie durch mechanische Beanspruchung (Zug, Druck, Temperatureinflüsse).

Den Demonstrationen des Vortragenden lagen Erscheinungen der letzteren Art zugrunde; es handelte sich dabei außer um qualitative Erörterungen um zahlenmäßige Festlegung der Beziehungen zwischen den optischen Umständen und der jeweils aufgewendeten Kraft. Die einschlägigen Diagramme von gleichmäßig und auch lokalisiert gepreßten Glaspräparaten zeigten einen glatten Verlauf der solche Zahlen wiedergebenden Kurven. In einer Veröffentlichung im Centralblatt für Mineralogie sollen letztere wiedergegeben werden. Das Gleiche gilt für die zahlenmäßige Auswertung der Diagramme gebogener, auch gekerbter Glasstreifen, sowie abgekühlter Glaskugeln.

2.

Wird die Spannung übermäßig, so löst sie sich durch Bruch, bzw. Gleitungsvorgänge aus. Ersteres zeigten Glaspräparate mit wandernden Sprüngen sehr schön, gleichwie die Beobachtung der Operation einer Kugeldruckprobe, sowie des Glasschneidens.

Hinsichtlich der Gleiterscheinungen, insbesondere der Form der sich hierbei einstellenden Grenzflächen wurde der Versammlung durch den Vortragenden die These unterbreitet, daß die Helmholtzsche Wellung nicht nur bei aneinander hergleitenden Paketen der Atmosphäre und von Flüssigkeiten, bzw. zwischen Gasen und Flüssigkeiten zustande kommen kann, sondern eine verbreitete Erscheinung bei der Durchbewegung fester Körper ist. In mechanischer Hinsicht bietet ja die Materialienkunde vielfach Übergänge dar.

Nach Ansicht des Vortragenden sind die nach mannigfacher Beobachtung und durch prächtige photographische Aufnahmen bekannt gewordenen Erscheinungen an den Grenzflächen der atmosphärischen Luftpakete typisch für viele Verhältnisse der Durchbewegung fester Materialien. Das gilt nicht nur für kleinere Maßstäbe, sondern bis zu großen geologischen Erscheinungen.

Wie etwa eine an der Wand eines Gefäßes entlang strömende Flüssigkeit entsprechend den Darlegungen von Prandtl sich zufolge Stauung von der Begrenzungsfläche abhebt und weiterhin eine wellige Grenzfläche der ent-

standenen Flüssigkeitspakete sich ausbildet, um schließlich in eine Wirbelbewegung auszulaufen, oder wie die Erscheinungen der Atmosphärenschichtung es entsprechend an den »Kurs- und Böenlinien« durch Wolkenbildungen vortrefflich kennzeichnen, so findet man deren Analogien im kleinen bei Translations- und bei Zwillingsgleitungen, im großen Maßstabe öfter an Grenzflächen verschiedener Salze in den Salzlagern. Bei kristallinen Schiefern zeigt sich entsprechendes in der Herausbildung von Gesteinspaketen mit welliger Grenzfläche. Das kann, ganz wie bei den Abschleifformen der sogenannten Zeppelinwolken, zu kleinen und großen Gesteinslinsen führen, wie man es in typischer Form z. B. bei Amphiboliten in Gneisen vorfindet.

Auch die Flasertextur der kristallinen Schiefer dürfte als Helmholtzsches Wellengefüge hierher gehören, gleichwie die helizitischen Texturen als Wirbelerscheinungen.

In großgeologischem Maßstabe finden sich analog aufzufassende Wellungen vielfach bei Überschiebungen, wobei als Beispiel der Sutan, sowie die großen und kleinen »Thrusts« des schottischen Hochlandes demonstriert wurden und schließlich als gewaltiges Beispiel der geosynklinalen Gleitung und Stauwirbelung ein Heimsches Profil des Alpenbaues. Der Mäanderverlauf der Gebirgszüge bei einer Grundrißbetrachtung der Erdoberfläche im großen erweckt die Anschauung, daß auch solche Erscheinungen der bandförmigen Aufstauung fester Materialien unter dem Gesichtspunkt der Wellengleitung und Wirbelung betrachtet werden können.

Bericht über die Exkursionen.

Am Sonntag abend hatte sich bereits eine stattliche Anzahl der Teilnehmer in den Räumen der Lese- und Erholungsgesellschaft eingefunden und konnte hier die letzten Mitteilungen über die Ausführung der Exkursionen entgegennehmen. Die Zahl der Teilnehmer an der Exkursion betrug 43.

13. September. Am Montag 6 Uhr 5 Min. führte uns der Zug über Brohl bis zur Haltestelle Bad Tönnisstein; hier gab der Exkursionsleiter einen kurzen Überblick über die geologische Entwicklung des Gebietes, dessen Untergrund durch das gefaltete und von zahllosen Quer- und Längsverwerfungen durchsetzte Unterdevon gebildet wird. An der Einmündung des Tales wurde der ausstehende Traß besichtigt und die Möglichkeiten seiner Entstehung erörtert.

In Burgbrohl konnten wir auf freundliche Einladung von Herrn Josef Lürges dessen Kohlensäurewerk besichtigen, von den auf Spalten im Devon aufsteigenden und durch Bohrlöcher erschlossenen Quellen an bis zu dem großen Lager der mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Stahlbomben. Die sich aufdrängenden Fragen nach der Herkunft der ungeheuren Mengen von Kohlensäure — bringt doch ein einziges Bohrloch über 900 Tonnen im Jahr — ihre chemische Reinheit können zum Teil nicht anders beantwortet werden als mit der allgemeinen Auskunft: Entgasung des Erdinnern bei erstaunlich vollständiger fraktionierter Destillation. Ein von Herrn Lürges gebotenes und mit Dank angenommenes Frühstück kam besonders denen zu statten, die wegen der frühen Stunde mit leerem Magen von Bonn abgefahren waren.

Die Wanderung führte zunächst zu den Kunksköpfen; auf dem Wege dahin wurde auf Vorkommen von tertiärem Basalt bei Burgbrohl und die Terrassenbildung hingewiesen. Ein dem Löß eingelagerte Schicht schwarzer

vulkanischer Asche ist nach ihrem Inhalt noch zu untersuchen. Wurfschlacken in jeder Form, Schweißschlacken, Lavakrotzen konnten in den guten Aufschlüssen betrachtet werden. Sie werden benutzt als Bausteine, Grotten in Gärten, Beton und zur Wasserreinigung.

Auf dem Wege nach Wassenach tritt wieder das Unterdevon zutage, um bald unter der Überschüttung der grauen Trachytsande, dem jüngsten Auswurfsmaterial des Laacher Sees, zugedeckt zu werden.

Nachdem von dem Lydiaturm der erste Überblick über den Laacher See gewonnen war, gab der Exkursionsführer an der Aussichtsstelle bei Gasthaus Waldfrieden Erläuterungen über die Entstehung des Sees und seiner vulkanischen Umgebung. Er vertritt die Ansicht, daß eine Einsenkung bereits vorhanden war, als die Ausbrüche der trachytischen Bimsteine erfolgten, da Lavaströme z. B. der vom Veitskopf, an dem wir danach vorüberwanderten, nach dem See hin und bis zu dessen ehemaligen Spiegel geflossen sind; daß die Einsenkung in ihrer Anlage durch die Tektonik des unmittelbar an dem Einbruch der Neuwieder Bucht gelegenen Gebietes bedingt, nicht durch vulkanische Explosion entstanden sei; daß die Ausbruchsstellen der weißen Bimssteine in Randgebieten außerhalb der Umwallung gelegen haben, während die jüngeren grauen Trachytsande an mehreren Stellen innerhalb des Seebeckens ausgebrochen seien und der See vertieft wurde. In einer Abhandlung »Die Entstehung des Laacher Sees, auf einer Tageswanderung besprochen«[1] hat er diese Ansicht näher begründet.

In den grauen Trachytsanden, die in der großen Hauptmasse aus hauynführendem »Laacher Trachyt« bestehen, finden sich zerstreut die Auswürflinge aller Art, durch die das Laacher Seegebiet als Fundstelle seltener Mineralien und Gesteine berühmt geworden ist. Eine solche liegt an dem Straßeneinschnitt des Weges nach Glees, wo wir u. a. injizierte Schiefer gesammelt haben; eine andere auf den Feldern am Waldrande oberhalb Glees, wo insbesondere »Laacher Trachyt« mit ungewöhnlich großen Biotittafeln, Augit- und Olivinkristallen, aber auch kristalline Schiefer, Cancrinitsyenit u. dgl. zu finden sind. An unserer verhältnismäßig geringen Ausbeute sind die schuld, welche die Felder so gründlich abgesucht haben. Zum Besuch des Hüttenberges bei Wehr, wo kristalline Schiefer neben vielen anderen Auswürflingen immer mit Sicherheit zu finden sind, fehlte die Zeit.

Nach kurzer Stärkung im Bierstall des Hotels Maria Laach wurde unter Führung von Pater Dr. Michael Hopmann das Kloster besichtigt, dessen großzügige, moderne Einrichtung und künstlerische Ausgestaltung allgemeine Bewunderung fand.

Bei fortgesetzter Wanderung hatten wir das Glück in der Grube am Weg nach Bell außer Cordierit-Fleckschiefern und manchen anderen einen Auswürfling zu finden, der ganz ungewöhnlich reich war an Kristallen von rosa Zirkon, farblosem Nosean (nach einer trigonalen Achse gestreckte Durchkreuzungszwillinge), Augit, anscheinend auch Orthit, und so groß, daß fast jeder Teilnehmer einen Anteil erhalten konnte. Solche Auswürflinge gehören zu den größten Seltenheiten und wir können dem Finder nachfühlen, daß es ihm schwer angekommen sein mag, sich davon zu trennen.

---

1) Rheinische Heimatbücher, 1922, Verlag von F. Cohen in Bonn.

Mit einem letzten Blick auf den See und seine waldbedeckte Umwallung nahmen wir Abschied von diesem einzigartigen Landschaftsbild und wanderten an dem künstlichen Abfluß des Sees vorbei durch die Lavafelder zu dem Tagebau Michels. Während an den meisten Stellen die Niedermendiger Lava unterirdisch abgebaut wird, geschieht hier der Abbau in einem Tagebau, indem die überlagernden Bimssteine abgeräumt werden. Viele Schächte mit altertümlichen Göpelwerken und modernen, elektrisch betriebenen Kranen gestatteten unterwegs schon einen Einblick. Hier lagern über dem Lavastrom, von diesem durch geringmächtigen Löß getrennt, in dicker Mächtigkeit weiße Bimssteine, in die große Bomben von Basalt und Devonschiefer eingeschlagen waren, geschichtet, wie sie aus der Luft niedergefallen sind, von dichten Britz-(feine Asche)Bändern unterbrochen. Alles dies, das Fehlen so mächtiger Lagen von weißem Bimsstein innerhalb der Seeumwallung, die zum Teil mehrere Kubikmeter große Bomben sprechen dafür, daß in dieser Gegend, außerhalb der Seeumwallung, Ausbruchsstellen der weißen Bimssteine liegen. Herr Herbert Michels, Inhaber der Firma, hat uns hierbei begleitet.

Nach der Ankunft in Niedermendig suchte zuerst jeder das ihm zugewiesene Quartier in einem der sechs Gasthäuser auf, danach vereinigten wir uns im Gasthaus »Zur Erholung« zu gemeinsamen Abendessen, daß der Wirt gut und reichlich bereitet hatte (Abendessen, Zimmer mit Frühstück 5.50 Mk.).

14. September. Am anderen Morgen führte uns der Zug 7 Uhr 4 Min. nach Mayen, von hier durch die ausgedehnten Lavafelder, unter ausgiebiger Gelegenheit zum Sammeln von Einschlüssen, auf den Gipfel des Ettringer Bellerberges, wo der Exkursionsführer bei klarer Aussicht einen Überblick über die geologische Entwicklung des weiten Gebietes geben konnte, während ohne besondere Erläuterung zu sehen war, daß der Gipfel einen Teil des Kraterrandes bildet, der an zwei Stellen durch ausgeflossene Lavaströme zerrissen war. Der Hochsimmer dagegen ist das Modell eines Vulkanberges, der durch Ausbruch von nur einem Lavastrom hufeisenförmige Gestalt erhalten hat, wie von unserem Aussichtspunkt aus gut zu sehen war. Alle diese Lavagesteine gehören zur Gruppe der Leucit-Nephelinbasanite und Tephrite.

Der Weg führte nun weiter durch Ettringen an den Hohestein (auch Forstberg genannt) vorbei, an dessen Fuß aus vulkanischem Schlackensand Augitkristalle und Biotittafeln gesammelt wurden, zu den Tuffsteinbrüchen der Rodderhöfe. Der Tuffstein ist reich an Brocken von leucitreichem Phonolith, daher Leucitphonolithtuff genannt; er ist das besondere Fundgebiet für Alkalisyenite, Calcitsyenit und Calcitpegmatit, zu deren erfolgreichem Sammeln aber mehr Zeit gehört als uns zur Verfügung stand, besonders da wegen der schlechten Zeitverhältnisse die Abbautätigkeit fast ganz ruht. Vor dem Krieg waren hier und in den Steinbrüchen bei Mayen und Niedermendig ebenso viel 1000 Arbeiter beschäftigt wie jetzt 100. Der Ettringer Tuffstein ist einer unserer besten Bausteine; bei dem Bau der geologischen Landesanstalt ist er zum erstenmal in Berlin im Großen verwendet worden, seitdem bei manchem der Bier- und Weinpaläste und vielen anderen Gebäuden, insbesondere in den Rheinlanden.

Das nächste Ziel war Rieden. Auf dem Wege dorthin war Riedenit in vielen Blöcken zu finden, am Fuße des Burgberges wurde der hier anstehende Noseanphonilith geschlagen, am Schorenberg der gangartig auftretende noseanreiche Schorenbergit.

Nach kurzer Mittagsrast im Gasthaus Leich wurde der in einem Steinbruch jetzt gut aufgeschlossene schöne »Leucitophyr« oder Selbergit gesammelt, darunter ein Handstück mit dem größten bisher hier gefundenem Noseankristall, mit einem Durchmesser von vielleicht 10 cm. Hiernach führte Pater Dr. Hopmann zu dem gangförmig im Tuff auftretenden dichten Leucit-Nephelintinguait, der auch auf den benachbarten Feldern in Menge herumliegt.

In strammem Marsch wurde das Endziel des heutigen Tages, der Schellkopf bei Brenk, noch zeitlich genug erreicht, daß der Durchbruch des Noseanphonolith durch den devonischen Schiefer gesehen und von diesem schönen alkalireichstem Gestein nach Belieben gesammelt werden konnte. Dabei wurden auch Handstücke mit Krusten von Phillipsit und schönen Kalkspatkristallen gefunden.

Um 6 Uhr führte uns der Zug über Brohl nach Bonn; hier an 8 Uhr 39 Min.

15. September. Dieser Tag war dicht besetzt, es galt mit der Zeit hauszuhalten. 8 Uhr 36 Min. brachte uns der Zug nach Rolandseck, von wo aus der Rodderberg bestiegen wurde, dessen vulkanischer Ausbruch in die Zeit zwischen Ablagerung des älteren und jüngeren Löß fällt und der hiernach, wie nach seinem Gestein, Leucit-Nephelinbasalt, zum Laacher Seegebiet gehört. Die Gesteine des gegenüberliegenden Siebengebirges enthalten kein Korn Leucit. Von dem Gipfel gab der Exkursionsführer einen Überblick über die geologische Entwicklung der weiten Gegend, Bildung der Niederrheinischen Bucht, Entstehung des Siebengebirges, des Rheintals, des Rodderbergs.

Mit der Elektrischen von Mehlem nach Bonn zurückgekehrt, vereinigte uns um ½2 Uhr ein gemeinsames Mittagessen an blumengeschmückter Tafel im Gartensaal der Lese, wobei auch die Damen teilnahmen und Herr Geheimrat Steinmann, Professor Cloos und Pfeiffer uns durch ihre Gegenwart erfreuten. Herr Professor Milch dankte in herzlichen Worten dem Exkursionsführer, worauf dieser in seiner Antwort, unter Begrüßung der Gäste, den Wunsch aussprach, daß, wie die Exkursionen einen starken geologischen Einschlag gehabt haben, so auch die Mineralogie mit Geologie, wie mit Chemie und Physik, immer in enger Fühlung bleiben möge. Im Namen des Naturhistorischen Vereins überreichte Herr Oberbergrat Dr. Arlt allen Anwesenden die eben erschienene Schrift »Die Laacher Landschaft«, worin u. a. R. Brauns die Bedeutung des Laacher Sees in mineralogischer und geologischer Hinsicht behandelt hat. Vieles von dem, was während der Exkursion gesagt und nicht gesagt werden konnte, ist hier in aller Kürze zusammengefaßt.

Nach dem Essen reichte die Zeit bis zur Abfahrt des Zuges nach Duisburg (6 Uhr 38 Min.) noch zum Besuch des Mineralogischen Institutes und Besichtigung der zu dieser Tagung besorgten Ausstellung von Laacher Gesteinen und Mineralien, die übrigens in dieser Form bis auf weiteres zusammenbleiben und Fachgenossen zugänglich sein sollen.

Das gute Gelingen aller geplanten Unternehmungen war durch das herrliche Wetter wesentlich begünstigt. R. Brauns.

XXX. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

1. Dipl. Chem.-Ing. **Gabriel Vavrinecz,** I. Chemiker der Zuckerfabrik in Kaposvár: **Kristallographische Untersuchung der Saccharose.** Auszug aus der Ungarischen Chemischen Zeitschrift (Magyar Chemiai Folyóirat) **31**, 29 bis 37 (1925).

Die beträchtlichen Schwankungen, bei den von verschiedenen Autoren angegebenen Winkelwerten brachten den Verfasser zum Entschluß, dieselben genauest zu ermitteln, das Achsenverhältnis neu zu berechnen und die unter verschiedenen Umständen auftretenden Grundformen zu bestimmen.

Fast sämtliche Zuckerfachleute — so auch der Ausschuß zur Untersuchung der Kristallisation des Zuckers an der Technischen Hochschule in Warschau — geben das Achsenverhältnis ($a:b:c = 1,2595:1:0,8782$, $\beta = 103^\circ 30'$) kritiklos wieder, ja sogar irrtümlich Wulff als Autor benennend, obwohl dieses Achsenverhältnis schon Wolff 1843 veröffentlicht hat (Journ. f. pr. Chem. I, 28, 129 und nicht Journ. f. pr. Chem. 1893, 129).

Die untersuchten Kristalle waren von siebenerlei Abstammung:

1. Kandiskristalle ausgewählt, aus der Zuckerfabrik Selyp,
2. » » in reiner wäßriger Zuckerlösung weitergewachsen,
3. » » » 30% alkoholischer » » » »,
4. » » » 50 » » » » » »,
5. » » » 70 » » » » » »,
6. große, aus überzuckertem Himbeerkompott sich langsam ausgeschiedene Kristalldrusen,
7. kleine, aber sehr reine und scharfe Kristalle aus dem Safte eines anderen ebenfalls zu stark versüßtem Kompotts.

Die Mutterlauge wurde bei den Kristallen der 2.—7. Serie zwecks Erlangung ebener Flächen und scharfer Kanten durch immer stärkerem mit Zucker gesättigtem Weingeist verdrängt und die Kristalle schließlich mit trockenem Äther gewaschen.

Folgende Grundformen wurden bestimmt:

$\{100\}$ I. Pinakoid,
$\{001\}$ II. Pinakoid,
$d, l\{110\}$ Vertikalprisma (rechtes und linkes Sphenoid III. Stellung],
$\{\bar{1}01\}$ positive Hemidoma (hinteres Pinakoid II. Stellung),
$\{101\}$ negative Hemidoma (vorderes Pinakoid II. Stellung),
$l\{0\bar{1}1\}$ linkes Sphenoid I. Stellung,
$l\{1\bar{1}1\}$ linkes vorderes Sphenoid IV. Stellung,

seltener kommen vor:

$l\{\bar{1}\bar{1}1\}$ linkes hinteres Sphenoid IV. Stellung,
$d\{011\}$ rechtes Sphenoid I. Stellung,

d{111} rechtes vorderes Sphenoid IV. Stellung,
d{210} und andere Flächen (unvollständig) in der Zone der Vertikalprismen: *d*{410}, *d*{530}, *d*{320}.

Die fundamentalen Winkel wurden durch zahlreiche, mehrfach wiederholte Messungen festgestellt und das Achsenverhältnis mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadraten berechnet:

$$a:b:c = 1{,}2518 : 1 : 0{,}89458, \quad \beta = 102^\circ\, 55{,}24'$$

(letztere Konstante wurde direkt bestimmt als Mittelwert von 149 Ablesungen).

Die gefundenen und berechneten Winkel, sowie die der älteren Autoren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Hankel 1840	Wolff 1843		Schaaf 1884	Wulff 1888	Rammelsberg	Miller	Verfasser	
		gemessen	berechnet					gemessen	berechnet
110 : $\bar{1}$10	80° 0′	78°28′	—	78°30′	—	78°30′	79°20′	78° 40,37′	—
100 : 001	76 30	76 30	—	76 44	76°30′	76 43	75 30	77 4,76	—
$\bar{1}$01 : 001	—	39 0	—	39 4	—	39 17	41 10	39 44,52	39° 39,43′
10$\bar{1}$: 100	63 45	—	—	64 12	—	—	—	63 11,13	63 18,80
101 : 001	—	—	30°15′	—	—	31 20	—	31 50	30 59,20
110 : 001	—	—	81 30	—	—	—	—	81 27	81 54,10
0$\bar{1}$1 : 001	—	—	40 30	—	—	—	—	41 4,92	41 5,17
111 : 001	—	—	43 10	—	—	—	—	43 53	43 53,82
101 : 100	—	—	—	—	—	—	—	45 11	46 5,57
210 : 100	—	—	—	—	—	—	—	34 11	34 23,22
210 : 110	—	—	—	—	—	—	—	19 26	19 16,60
320 : 100	—	—	—	—	—	—	—	40 13	39 7,60
320 : 110	—	—	—	—	—	—	—	10 22	11 32,22
530 : 100	—	—	—	—	—	—	—	36 30	36 12,65
530 : 110	—	—	—	—	—	—	—	14 1	14 27,17
410 : 100	—	—	—	—	—	—	—	16½	16 57,85
410 : 110	—	—	—	—	—	—	—	33½	33 41,97

Eingegangen den 6. Sept. 1926.

2. P. Tschirwinsky (Nowotscherkassk): **Voraussage von Mineralien durch die Mineralsynthese.**

Diesen Titel trägt eine Arbeit, die ich seit 1907 langsam vorbereite und die noch nicht zu Ende gebracht ist. Sie soll aus zwei Teilen bestehen. Im ersten Teil, der fertig vorliegt (Umfang etwa 3½ Druckbogen), sind alle Mineralien zusammengestellt, welche künstlich dargestellt worden sind, bevor sie in der Natur entdeckt wurden. Für jedes Mineral sind alle Literaturangaben chronologisch zusammengestellt und die Methoden der Darstellung beschrieben. Fast in allen Fällen hat die künstliche Darstellung keinen Einfluß auf die Entdeckung des entsprechenden Minerals in der Natur ausgeübt, was natürlich zu bedauern ist. In dem zweiten Teil, der jetzt in Vorbereitung ist, will ich eine tabellarische Übersicht der chemischen Verbindungen geben,

die meiner Meinung nach mit der Zeit im Mineralreich in verschiedenen paragenetischen Verhältnissen entdeckt werden können. Vorläufig gebe ich lediglich ein Verzeichnis der im ersten Teil meiner Arbeit figurierenden Mineralien, geordnet nach Klassen (nach P. Groth).

I. Klasse: Elemente.

1. Kohlenstoff (speziell Kohlenhaare, les cheveux de coke). 2. Moissanit. 3. β- und γ-Schwefel. 4. Selen. 5. Antimon. 6. Zink. 7. Iridium und Osmiridium. 8. Silvestrit. 9. Kohenit (Zementit). 10. Blei. 11. Cuprocuprit. 12. Zinn. 13. Tantal. Zur I. Klasse gehören noch: Wasserstoff, Ozon, Chlor, Brom, Jod, Natrium (?), Phosphor, Silicium (?) und einige andere chemische Elemente, die im freien Zustande in der Natur vorkommen, jedoch meist nicht Mineralien genannt werden. Werden diese Elemente auch berücksichtigt, so sind es 22 Mineralspezies, die der I. Klasse angehören.

II. Klasse: Sulfide und Sulfosalze.

1. Melnikowit. 2. Oldhamit (?). 3. Metacinnabarit (?). 4. Wurtzit. 5. Xanthochroit. 6. Tungstenit. 7. Arsenkupfer. 8. Muthmannit. 9. Maucherit. 10. Plakodin und Temiskamit (vielleicht beide identisch mit Maucherit). 11. Laurandit. 12. Hydrotroilit.

III. Klasse: Sauerstoffverbindungen der Elemente.

1. Lechatelierit. 2. Selenolith. 3. Vanadinocker. 4. Tantalocker. 5. Wolframocker. 6. Arsenolith. 7. Claudetit. 8. Senarmontit. 9. Valentinit. 10. Bismuthocker. 11. Baddeleyit (?). 12. Manganosit. 13. Bunsenit. 14. Cadmiumoxyd. 15. Zinkit. 16. Bleioxyd. 17. Montroydit. 18. Cuprit. 19. Tenorit. 20. Doelterit. 21. Sassolin. 22. Lambertit (UO_3) (?). 23. Limnit ($Fe_2O_3 . 3 H_2O$). 24. Bequérelit.

IV. Klasse: Haloidsalze.

1. Salmiak. 2. Villiaumit. 3. Kerargyrit und Ostwaldit. 4. Bromargyrit. 5. Chlorocalcit. 6. Sellait. 7. Lawrencit. 8. Molysit. 9. Aluminiumchlorid. 10. Nantockit. 11. Marshit. 12. Kalomel. 13. Quecksilberjodid. 14. Cotunnit. 15. CCl_4, $SiCl_4$, SiF_4. 16. NCl_3. 17. Bäumlerit. 18. Hieratit. 19. Kryptohalit. 20. Verschiedene Kryolithe. 21. Hydrohalit. 22. Bischofit. 23. Chloraluminit. 24. Douglasit. 25. Erythrosiderit. 26. Kremersit. 27. Verschiedene Carnallite (mindestens vier). 28. Laurionit (?). Es können 34 der IV. Klasse angehörende Mineralspezies festgestellt werden, die, bevor sie in der Natur entdeckt wurden, künstlich dargestellt worden sind.

V. Klasse: Nitrate, Chlorate, Jodate, Karbonate, Selenite, Manganite, Plumbate.

1. Natriumnitrat (Natronsalpeter). 2. Kaliumnitrat (Kalisalpeter). 3. und 4. $RbNO_3$ und $CsNO_3$. 5. NH_4NO_3. 6. Bariumnitrat (Barytsalpeter). 7. Gerhardtit. 8. Nitromagnesit. 9. Darapskit. 10. und 11. $NaClO_3$ und $NaClO_4$. 12. $NaJO_3$ und $NaJO_4$. 13. Teschemacherit. 14. Kalicinit. 15. Phosgenit. 16. Bismuthosphärit. 17. Wasserhaltige Kalciumkarbonate (zwei oder drei). 18. Nesquehonit. 19. Giorgiosit. 20. Chalcomenit. 21. Menninge.

VI. Klasse: Sulfate, Chromate, Molybdate, Wolframate, Uranate.

1. Mascagnin. 2. Parathenardit (Metathenardit). 3. Tarapacait. 4. Misenit. 5. Anhydrit. 6. Bassanit. 7. Hydrocyanit. 8. Dolerophanit. 9. Zinkosit. 10. Palmierit. 11. Powellit. 12. Cuprotungstit. 13. Antlerit (Stelznerit). 14. Langit. 15. Goslarit. 16. $CdSO_4 . 7H_2O$ (?). 17. Mallardit. 18. Morenosit. 19. Bieberit. 20. Boothit. 21. Pisanit. 22. Hexahydrit. 23. Chalkanthit. 24. Siderotil. 25. Pikromerit. 26. Cyanochroït. 27. Leonit. 28 $K_2SO_4 . 5CaSO_4 . H_2O$. 29. Solfatarit. 30. Tschermigit. 31. Darapskit.

VII. Klasse: Borate, Aluminate, Ferrite usw., Arsenite, Antimonite.

1. Borax oktaedrischer. 2. Meyerhofferit (?). 3. Inyoit. 4. Chromitit. 5. Iozit.

VIII. Klasse: Phosphate, Arseniate, Antimoniate, Vanadate, Niobate, Tantalate.

1. Monetit. 2. Natrophilit. 3. Struvit. 4. und 5. Hopeit und Parahopeit. 6. Newberyit. 7. Kertschenit. 8. Stercorit. 9. Reddingit. 10. Brushit. 11. Zeunerit.

IX. Klasse: Silikate, Titanate, Zirkoniate, Thorate, Stannate.

1. Glaukochroït. 2. Fayalit. 3. Tephroït. 4. und 5. Klinoenstatit und Klinobronzit. 6. Alamosit. 7. Åkermanit. 8. Geikielith. 9. Velardeñit. 10. Carnegieit. 12. Celsian.

X. Klasse: Organische Verbindungen.

1. Whewellit. 2. Flagstaffit.

Zum Schluß will ich eine statistische Zusammenstellung der obenerwähnten Mineralien geben, um dadurch die absolute und relative Verteilung der Mineralien auf verschiedene Klassen übersichtlich zu machen.

Wir haben:

	Absolute Zahl der vorausgesagten Mineralien	Verhältnis %
I. Klasse	13 (22)	7,98
II. Klasse	12	7,36
III. Klasse	24	14,72
IV. Klasse	34	20,86
V. Klasse	21	12,88
VI. Klasse	31	19,02
VII. Klasse	4	2,45
VIII. Klasse	11	6,75
IX. Klasse	11	6,75
X. Klasse	2	1,23
	163 (172)	100,00

Die Zahl 163 ist groß, wenn man bedenkt, daß die Gesamtzahl der bis jetzt bekannten Mineralien 2000[1]) nur wenig übersteigt. Dabei muß noch berücksichtigt werden, daß ich aus meinem Verzeichnis einige Mineralien von kolloidaler Natur (Ehrenwerthit, α-β-Kliachit, Sporogelit) absichtlich ausgeschlossen habe; es sind auch verschiedene radioaktive Elemente und gasförmige Stoffe weggelassen worden. Die Mineralien, welche in den letzten 28 Jahren in der Natur entdeckt worden sind, gehören meist der VIII (23,94%) und IX (36,02%) Klasse an. Im Laboratoriumspraktikum ist das nicht der Fall, hier fallen die Maxima auf die IV (20,86%) und VI (19,02%) Klassen. Für meine Statistik habe ich die Listen Nr. 5—10 der neuen Mineralien von L. J. Spencer (seit 1897 bis 1925 benutzt[2]). Die Listen geben eine etwas übertriebene Vorstellung hinsichtlich der Zahl der wirklich neu entdeckten Mineralien, da sie überhaupt alle neuen Mineralnamen enthalten. Ich habe das von Spencer angegebene Material auf die verschiedenen Klassen (nach Groth) verteilt und dabei erhalten:

	Absolute Zahl der Mineralien	Verhältnis %
I. Klasse	5	1,12
II. Klasse	41	9,17
III. Klasse	32	7,16
IV. Klasse	15	3,35
V. Klasse	24	5,37
VI. Klasse	31	6,93
VII. Klasse	13	2,91
VIII. Klasse	107	23,94
IX. Klasse	161	36,02
X. Klasse	18	4,03
	447	100,00

In der Klasse IX (Silikate) wächst die Zahl der neuen Mineralien besonders schnell an, jedoch schlagen die Forscher leider zu leicht neue Namen vor. Oft handelt es sich nur um kleine Abweichungen, die durch isomorphe Vertretung verursacht sind, wobei kein ausreichender Grund vorliegt, neue Namen für solche Mineralien vorzuschlagen. Dasselbe gilt auch für einige andere Klassen, im speziellen für Klasse X, in der die amorphen Kohlenstoffverbindungen meist schlecht untersucht sind. Jedoch geben uns L. J. Spencers Zahlen einige Stützpunkte zur Schätzung der Geschwindigkeit des Entdeckungsprozesses der Mineralien in der Natur: im Durchschnitt kommen 447 : 28 = 15,96 Mineralien auf ein Jahr, dagegen hat das chemische Praktikum im Verlauf von 100 Jahren (oder noch mehr) von den nachträglich in der Natur entdeckten Mineralien nur 163 vorausgesagt, also durchschnittlich nur 1,6 jähr-

1) Besser bekannt sind vielleicht nur 900 bis 1100 Mineralien, die sichergestellte gesonderte Spezies darstellen.

2) L. J. Spencer. Mineral. Magazine, Sept. 1910, vol. XV, Nr. 72, 415—441; ibid. July 1913, vol. XVI, Nr. 77, 352—378; ibid. April 1916, vol. XVII, Nr. 82, 344—362; ibid. November 1919, vol. XVIII, Nr. 87, 373—390; ibid. vol. XIX, Nr. 98, Sept. 1922, 334—354; ibid. vol. XX, Nr. 110, Sept. 1925, 444—477.

lich. Mit anderen Worten: die Geschwindigkeit im zweiten Fall ist zehnmal kleiner als im ersten. Für die Voraussage neuer Mineralien ist eine Reihe von Hindernissen vorhanden. Das Haupthindernis besteht darin, daß die neuen Mineralien meist komplizierte Salze mit mehreren Metallen oder Säureradikalen darstellen. Die einfachen Verbindungen, mit welchen die anorganische Chemie zu tun hat, kommen im Mineralreich ziemlich selten vor oder sie treten bloß als isomorphe Beimischungen auf, z. B. 1. CaO, SrO, BaO im Periklas, 2. CoO im Bunsenit, 3. NH_4Br, NH_4J, NH_4F im Salmiak, 4. $PbBr_2$, PbJ_2 im Kotunnit usw. Die »Embryologie« der neuen Mineralien ist aber in diesen Fällen doch vorhanden. Jedenfalls gibt es noch viele Verbindungen, die vorausgesagt werden können.

Zum Vergleich will ich hier noch die Zahlen wiedergeben, die K. Riedenauer erhalten hat für die Verteilung der Mineralien auf die zehn chemischen Klassen des Mineralsystems unter Berücksichtigung von 810 Mineralien (diese Zeitschr. **60**, 42, 1924).

1. Silikate . . . . etwa	30%
2. Phosphate usw.	$17\frac{1}{2}$
3. Sulfide usw.	16
4. Sulfate usw.	$11\frac{1}{2}$
5. Karbonate	$6\frac{1}{2}$
6. Haloide	6
7. Oxyde	5
8. Aluminate	4
9. Elemente	3
10. Organische Verbindungen mit etwa	$\frac{1}{2}$
	100,0

Eingegangen den 7. September 1926.

3. **H. G. K. Westenbrink** und **F. A. van Melle** (Groningen): **Über die Kristallstruktur des Penta-erythrits.**

Bei der Strukturbestimmung des Penta-erythrits sind Mark und Weissenberg[1]) von der Voraussetzung ausgegangen, daß dieser Stoff in der ditetragonal-pyramidalen Klasse kristallisiert[2]). Die ditetragonale Symmetrie wurde mittelst eines Laue-Radiogramms von Huggins und Hendricks[3]) bestätigt. Sie fanden ebenso wie Mark und Weissenberg, daß das zentrale Kohlenstoffatom des Moleküls $C(CH_2OH)_4$ die Symmetrie C_4 hat.

Nitta[4]) jedoch erhielt ein Laue-Radiogramm von tetragonaler Symmetrie. Hieraus ergeben sich die möglichen Kristallklassen: C_{4h}, C_4 und $S_4(C_4^i)$. Er kommt auf Grund seiner übrigen röntgenographischen Messungen, die ganz übereinstimmen mit denen der oben genannten Forscher, zum Schluß, daß die möglichen Raumsysteme C_4^5 und S_4^2 sind, woraus sich für die minimale Symmetrie des zentralen Kohlenstoffatoms C_4 (pyramidenartig) bzw. S_4 (tetra-

1) H. Mark und K. Weissenberg, Zeitschr. f. Phys. **17**, 301 (1923).
2) Nach P. Groth, Chemische Kristallographie **3**, 385 (1905).
3) M. L. Huggins und S. B. Hendricks, Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 164 (1926).
4) I. Nitta, Bull. Chem. Soc. Japan, **1**, 62 (1926).

ederartig) ergibt. Zwischen diesen Raumsystemen konnte Nitta aber noch nicht entscheiden.

Mit Rücksicht auf die große Bedeutung des van 't Hoffschen tetraedrischen Kohlenstoffatoms für die Stereochemie sind wir nochmals auf diese Frage eingegangen.

Erstens möchten wir betonen, daß schon 1916 von Haga und Jaeger[1]) ein Laue-Radiogramm ⊥ (001) des Penta-erythrits veröffentlicht worden ist, das unzweideutig vierzählige Symmetrie zeigt. Wir haben diesen Versuch wiederholt und das gleiche Resultat erhalten (Fig. 1). Damit ist jetzt wohl sichergestellt, daß die Strukturbestimmung von Mark und Weissenberg falsch ist. Zufälligerweise bleibt jedoch das Hauptergebnis ihrer Arbeit, nämlich daß das zentrale Kohlenstoffatom die Symmetrie C_4 hat, bestehen.

Während Martin[2]) durch das Studium der Wachstums- und Auflösungserscheinungen schon wahrscheinlich gemacht hatte, daß das Penta-erythrit

Fig. 1.

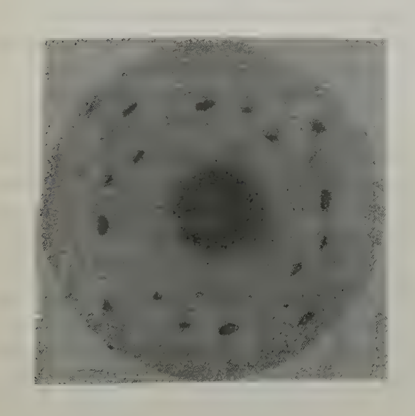
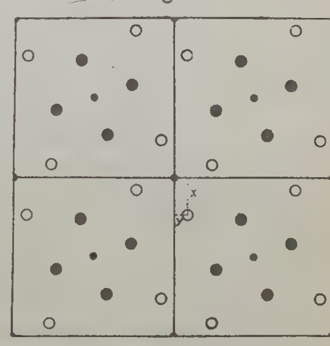


Fig. 2.



∘ Centrales C.Atom auf dem Niveau: u.
• " " " " " : $u+\frac{1}{2}$.
○ Gruppe CH_2OH auf dem Niveau: v.
● " " " " : $v+\frac{1}{2}$.

eine polare Symmetrieachse besitzt, muß das Auftreten einer solchen Achse aus einer Arbeit von Giebe und Scheibe[3]) notwendig gefolgert werden, nach der das Penta-erythrit Piezoelektrizität zeigt. Durch dieses Ergebnis und die tetragonale Symmetrie des Lauebildes ist die tetragonal-pyramidale Klasse (C_4) die einzig mögliche geworden.

Nach allen jetzt vorliegenden Untersuchungen liegt der Struktur das raumzentrierte Gitter zugrunde. Die möglichen Raumsysteme sind also: C_5^4 und C_4^6. Das Raumsystem C_4^6 fordert für die erste, zweite und dritte Ordnung der »Reflexion« an (001) die Intensität Null. Die zweite Ordnung wurde jedoch von uns nachgewiesen, wodurch das einzig mögliche Raumsystem C_5^4

1) H. Haga und F. M. Jaeger, Proc. Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam, **18**, 1350 (1916).
2) J. Martin, Neues Jahrb. f. Min. usw. B.-B. **7**, 1 (1890).
3) E. Giebe und A. Scheibe, Zeitschr. f. Phys. **33**, 760 (1925).

geworden ist. Aus diesem Raumsystem[1]) und der Tatsache, daß die Elementarzelle zwei Moleküle enthält, folgt für das zentrale Kohlenstoffatom die Symmetrie C_4. Diese Atome haben die Koordinaten[2]): $[0, 0, u]$ und $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}]$, während die acht gleichwertigen Gruppen CH_2OH die folgenden Koordinaten haben: $[x, y, z]$; $[\bar{y}, x, z]$; $[\bar{x}, \bar{y}, z]$; $[y, \bar{x}, z]$; $[x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}]$; $[\frac{1}{2} - y, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}]$; $[\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}]$; $y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, z + \frac{1}{2}]$.

Fig. 2 zeigt eine Projektion von vier Elementarzellen auf (001).

Groningen, Laboratorium voor Anorg. en Phys. Chem.
der Rijks-Universiteit.

Eingegangen den 3. Nov. 1926.

4. J. Böhm (Berlin-Dahlem): **Röntgenographische Untersuchung des Chalkotrichit.**

Der Habitus der natürlich vorkommenden Kristalle des Cu_2O (Cuprit) ist meist oktaedrisch, zuweilen würfelig, seltener dodekaedrisch. Es gibt jedoch auch sehr dünne haarförmige Kristalle des Cu_2O, die seinerzeit von Breithaupt und namentlich von Kenngott[3]) als eine besondere (rhombische) Modifikation des Cu_2O mit dem Namen Chalkotrichit angesehen wurden.

Später haben G. Rose und Knop (N. Jahrb. 1861, 521) die haarförmigen Kristalle als verlängerte Würfel von Cuprit bestimmt und auch Kenngott hat schließlich (Übers. min. Forsch. 1861, S. 101) die Identität von Cuprit und Chalkotrichit zugegeben. Auf Anregung des Herrn Prof. A. K. Boldirew wurde ein Schichtliniendiagramm eines sehr dünnen haarförmigen Chalkotrichitkristalles (Fundortangabe »Cornwall«) aufgenommen[4]).

Bei Drehung um die Nadelachse ergab sich ein Diagramm, das vollkommen mit dem eines Cupritoktaeders (von Bisbee, Arizona) bei Drehung um die [100]-Richtung übereinstimmte. Die Aufnahmen lieferten für die Gitterkonstante des Cu_2O den Wert: $d = 4{,}29_3 \cdot 10^{-8}$ cm, während in den grundlegenden Arbeiten über die Cupritstruktur von W. H. und W. L. Bragg der Wert 4,29 und von Niggli (Zeitschr. f. Krist. 57, 253 [1922]) $4{,}257 \cdot 10^{-8}$ cm angegeben wird.

Eingegangen den 10. Sept. 1926.

1) P. Niggli, Geom. Krist. des Diskont., S. 258.
2) R. W. G. Wyckoff, The Anal. Expr. of the Results of the Theory of Space-Groups, S. 80.
3) Lit. siehe Hintze, Handb. f. Min. I, 2, 1905.
4) Cu-K-Strahlung, Radius = 3,48 cm.

XXXI. Auszüge.

Besprechungen von **P. Niggli** und **K. Faesy.**

Heterocyklische Kohlenstoffverbindungen.

I. Fünfgliedrige Ringsysteme.

Indigotin (Indigoblau), $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} \right\rangle C : C \left\langle \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} \right\rangle C_6H_4$.

Nach der in diesen Auszügen (63, 326) beschriebenen Methode haben K. Becker und W. Jancke (Zeitschr. f. phys. Chem. **99**, 242—266 [1921]) an gepreßter und ungepreßter Substanz Strukturbestimmungen mittels Röntgenanalyse ausgeführt. Sie glaubten feststellen zu können, daß durch das Stäbchenpressen eine Deformation des Raumgitters eintritt. Während im gepreßten Material 12 Indigomoleküle ein hexagonales Elementarparallelepiped mit einem Rhombus als Basis von der Kantenlänge 19,55 Å und einer Höhe von 11,80 Å bilden, berechnet sich für ungepreßtes Material die Kantenlänge des Elementarparallelepipeds zu 20,20 Å und die Höhe zu 12,15 Å. Das Achsenverhältnis ergibt sich nach ihnen zu $a : c = 1 : 0,603$ für gepreßte und zu $a : c = 1 : 0,596$ für ungepreßte Substanz.

II. Sechsgliedrige heterocyklische Substanzen.

a) Pyrongruppe.

Hämatoxilin-Trihydrat, $C_{16}H_{14}O_6 . 3\,H_2O$.

Über Ätzfiguren siehe die Angaben in der Arbeit von H. Steinmetz (diese Zeitschr. **56**, 157—166 [1921]).

b) Pyridingruppe.

Ralph B. Mason und J. H. Mathews untersuchten die Systeme: **Zinkchlorid-Pyridin** und **Cadmiumchlorid-Pyridin.**

Im erstgenannten System existiert zwischen 0 und 105° nur eine feste Phase, nämlich $ZnCl_2 . 2\,C_5H_5N$. Für das Gleichgewicht $CdCl_2$-Pyridin wurden Temperaturen von 0 bis 100° untersucht. Es konnte die Verbindung $CdCl_2 . 6\,C_5H_5N$ identifiziert werden; sie ist unterhalb 9° stabil. Oberhalb 9° ist die Verbindung $CdCl_2 . 2\,C_5H_5N$ die stabile Phase (Journ. Physic. Chem. **29**, 1178—1183 [1925]).

Einige **Pyridinkomplexe** hat A. Duffour kristallographisch untersucht (Bull. soc. fr. minéral. **45**, 48—61 [1922]). Es sind die folgenden:

Ammonium-trans-dipyridino-tetrachloro-Iridiat-Monohydrat[1]).
Trans-Ir $(C_5H_5N)_2Cl_4(NH_4) . H_2O$.

Große Kristalle von schöner, granatroter Farbe wurden gemessen. Trotz wiederholter Kristallisation gelang es nicht, Exemplare zu erhalten, deren

1) Duffour, loc. cit., S. 55.

Flächen einheitliche Reflexe gaben. Die Substanz kristallisiert vermutlich monoklin (vielleicht triklin). Beobachtete Formen: {010}, {110}, {100}, {111}, {$\bar{1}$11}, {001}. Die Ausbildung ist dank dem Vorherrschen der {010}-Flächen eine tafelige.

$a:b:c = 1,192:1:0,644$; $\beta = 94^\circ 33'$.

Winkelwerte:	Berechnet:	Beobachtet:
001 : 100	—	85° 27′
110 : 010	—	40 5
$\bar{1}$10 : 010	—	59 41
001 : 110	87° 4′	87 27
010 : 111	61 18	60 11
001 : 111	38 48	38 26
110 : 111	48 39	48 37
$\bar{1}$10 : $\bar{1}$11	52 20	51 49
$\bar{1}$11 : $\bar{1}\bar{1}$1	60 38	60 27
111 : 1$\bar{1}$1	57 24	59 3

Die Auslöschung scheint auf {100} gerade zu sein, auf {010} schief. Die optischen Achsen liegen in (010).

Kalium-cis-dipyridino-tetrachloro-Iridiat-Monohydrat[1]).

Cis-Ir $(C_5H_5N)_2Cl_4K.H_2O$,

kristallisiert nach Duffour in orangegelben, monoklinen, dünnen, rechtwinkligen Lamellen, die nach {100} abgeplattet und nach der b-Achse stark gestreckt sind. Außer {100} wurden beobachtet: {100}, {10$\bar{1}$} und {011}.

$a:b:c = 1,169:1:1,439$; $\beta = 97^\circ 54'$.

Winkelwerte:	Berechnet:	Beobachtet:
001 : 100	—	97° 54′
100 : 10$\bar{1}$	—	42 10
011 : 01$\bar{1}$	—	70 6
001 : 011	54° 57′	54 58

Äußerst ähnlich den Kristallen dieser Verbindung sind die mit ihnen isomorphen Kristalle des Ammoniumsalzes:

Ammonium-cis-dipyridino-tetrachloro-Iridiat-Monohydrat[1]).

Cis-Ir $(C_5H_5N)_2Cl_4(NH_4).H_2O$.

Sie unterscheiden sich von den ersteren bloß durch die Abwesenheit der {10$\bar{1}$}-Flächen.

$a:b:c = ?:1:1,416$; $\beta = 99^\circ 24'$.

001 : 100 = 99° 24′
001 : 011 = 54 24.

1) Duffour, Bull. soc. fr. minéral. **45**, 57 (1922).

trans-Kalium-Iridium-dipyridino-Dioxalat-Dihydrat[1]).

Trans-Ir $(C_5H_5N)_2(C_2O_4)_2K.2H_2O$.

Klare, hellgelbe Kristalle von monokliner Symmetrie. Sie zeigen bloß die Formen {110} und {011}. Vollkommene Spaltbarkeit nach {110}. Häufig sind Zwillinge mit (001) als Zwillingsebene.

$a:b:c = 1{,}198:1:1{,}304$; $\beta = 123^\circ 59'$.

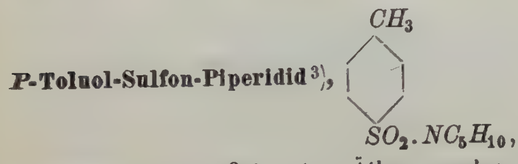
Winkelwerte:	Berechnet:	Beobachtet:
110 : $\bar{1}$10	—	90° 17′
110 : 011	—	38 11
011 : 0$\bar{1}$1	—	94 28
110 : 011	75° 35′	75 42

Über **Kalium-Iridium-Pyridin-trichlorooxalat**[2]) siehe diese Auszüge **68**, 358 (1926).

c) Hydropyridinderivate.

Nachstehende Verbindungen hat F. M. Jaeger kristallographisch untersucht (Kon. Ak. van Wetensch. Amsterdam. Proceed. **23**, 347—362 [1920]).

P-Toluol-Sulfon-Piperidid[3]),



schmilzt bei 98° C. Aus Äther wurden große, platte, farblose, stark glänzende Kristalle erhalten. Rhombisch-holoedrisch mit $a:b:c = 0{,}7474:1:0{,}3790$. Beobachtete Formen: a {100} vorherrschend, m {110}, b {010}, p {120}, r {101}.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$a:m$ = 100 : 110	*36° 46½′	—
$a:r$ = 100 : 101	*63 6½	—
$m:p$ = 110 : 120	19 23½	19° 26½′
$p:b$ = 120 : 010	33 50	33 47
$r:r$ = 101 : $\bar{1}$01	53 46½	53 46⅔

Spaltbarkeit ist nicht vorhanden. Die optische Achsenebene ist (001) mit der b-Achse als erster Mittellinie. Sehr deutliche Achsendispersion $\varrho < v$. Kleiner Achsenwinkel. Dichte bei 15° C = 1,281. Topische Parameter: $\chi:\psi:\omega = 6{,}5029:8{,}7005:3{,}2967$.

Nitro-*p*-Toluol-Sulfon-Piperidid[3]), $CH_3.C_6H_3.NO_2.SO_2.NC_5H_{10}$,

schmilzt bei 108° C. Aus Äthylacetat scheidet sich die Substanz in schönen, großen, blaßgelben, durchscheinenden, stark glänzenden Kristallen aus. Monoklin-holoedrisch mit $a:b:c = 0{,}7466:1:1{,}5713$; $\beta = 101^\circ 21'$. Beobachtete Formen: c {001}, vorherrschend, m {110} zeigt bisweilen eine feine Streifung parallel der Kante [$\bar{1}$10], o {111} und ω {$\bar{1}$11} sind fast gleich

1) Duffour, loc. cit. S. 58.
2) Duffour, loc. cit. S. 54.
3) Jaeger, loc. cit. S. 359.
4) Jaeger, loc. cit. S. 360.

gut entwickelt, $r\{101\}$, $s\{\bar{1}01\}$, $q\{011\}$ und sehr schmal und nicht meßbar $t\{\bar{h}0k\}$. Die Ausbildung ist oft eine isometrische oder eine parallel $\{001\}$ etwas abgeplattete.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$c:\omega = 001:\bar{1}11$	*77° 11′	—
$\omega:\omega = \bar{1}11:\bar{1}\bar{1}1$	*71 22½	—
$m:c = 110:001$	*80 52	—
$c:r = 001:101$	55 28	55° 34⅔′
$r:s = 101:10\bar{1}$	50 13½	50 16⅓
$s:c = \bar{1}01:001$	71 11	71 9
$c:q = 001:011$	56 57	57 0⅔
$b:q = 010:011$	33 3	32 59⅓
$\omega:s = \bar{1}11:\bar{1}01$	35 41	35 41¼
$m:m = 110:1\bar{1}0$	72 22	72 24½
$c:o = 001:111$	61 20	61 13½
$o:m = 111:110$	19 30	19 8
$m:\omega = 110:11\bar{1}$	21 57½	21 57
$m:b = 110:010$	53 49	53 47¾

Vollkommen spaltbar nach $\{001\}$, deutlich nach $\{110\}$. Auf $\{001\}$ symmetrische Auslöschung zur Umgrenzung, Dichte bei 15° C = 1,384.

Topische Parameter: $\chi : \psi : \omega = 4{,}2031 : 5{,}6259 : 8{,}8455$.

d) Chinolingruppe.

Pinaverdol

ist ein im Handel gebräuchlicher Name für einen synthetischen Farbstoff, der chemisch mit Chinolin verwandt ist, und dessen Strukturformel durch den Namen **1,1′,6′-Trimethyl-iso-cyanin-Jodid**[1]) ausgedrückt werden kann.

Die Substanz wird in Deutschland, England und den Vereinigten Staaten hergestellt. Um die Identität der verschiedenen Präparate zu erproben, wurde

1) Cyaninjodid ist eine tautomere Form des Hydrjodid von 4,4′-Dichinolyl-Methan, und das isomere »Iso-Cyaninjodid« ist die entsprechende Form des Hydrjodid von 4,2′-Dichinolyl-Methan.

an ihnen von Wherry (E. T. Wherry und E. Q. Adams, Journ. Washington Ac. sc. 9, 396—405 [1919]) eine kristallographisch-optische Untersuchung ausgeführt. Die Kristalle der verschiedenen Präparate zeigen in ihrem Habitus große Variabilität, deutlich prismatische bis dünntafelige Individuen wurden konstatiert. Bei der Orientierung der verschiedenen Typen wurde der stark ausgeprägte Reflexions-Pleochroismus der Substanz berücksichtigt. Die Verbindung kristallisiert monoklin-pseudorhombisch oder, wie sich Wherry ausdrückt »lepto-monoklin aber peri-rhombisch« (siehe darüber Journ. Washington Acad. 9, 153 [1919]), nach Fedoroff würde sie zum hypotetragonalen Typus gehören. Etwa 20 Kristalle, Vertreter aller beobachteten Ausbildungsweisen, wurden mit Goldschmidts zweikreisigem Goniometer gemessen. Die Resultate enthält nachstehende Tabelle.

$a:b:c = 1,1014:1:1,6053;\ \beta = 91^\circ 40'$.

Symbole	Beschreibung	Beobachtet ± 5′		Berechnet	
		φ	ϱ	φ	ϱ
$c\,001$	schmal, gekrümmt	90°00′	1°40′	90°00′	1°40′
$b\,010$	schmal	0 00	90 00	0 00	90 00
$a\,100$	sehr schmal, gekrümmt	90 00	90 00	90 00	90 00
$j\,410$	sehr schmal, gekrümmt	75 ..	90 00	74 37	90 00
$k\,310$	sehr schmal, gekrümmt	70 ..	90 00	69 51	90 00
$l\,210$	sehr schmal, gekrümmt	61 ..	90 00	61 10	90 00
$m\,110$	herrsch. Prisma	42 15	90 00	42 15	90 00
$n\,120$	sehr schmal, gekrümmt	24 ..	90 00	24 26	90 00
$o\,130$	sehr schmal, gekrümmt	17 ..	90 00	16 51	90 00
$p\,140$	sehr schmal, gekrümmt	12 ..	90 00	12 48	90 00
$\varepsilon\,012$	Teil einer Krümmung	2 ..	38 ..	2 04	38 46
$\delta\,011$	klein, oft gekrümmt	1 ..	58 ..	1 02	58 05
$\gamma\,021$	Teil einer Krümmung	0 ..	72 ..	0 31	72 42
$d\,101$	gut entwickelt	90 00	56 05	90 00	56 05
$e\,203$	sehr schmal, gekrümmt	90 00	45 ..	90 00	45 02
$f\,102$	sehr schmal, gekrümmt	90 00	37 ..	90 00	37 10
$g\,103$	sehr schmal, gekrümmt	90 00	27 ..	90 00	27 15
$h\,104$	sehr schmal, gekrümmt	90 00	21 ..	90 00	21 29
$J\,\bar{1}06$	Teil einer Krümmung	90 00	12 ..	90 00	12 04
$H\,\bar{1}04$	sehr schmal, gekrümmt	90 00	19 ..	90 00	18 33
$G\,\bar{1}03$	sehr schmal, gekrümmt	90 00	25 ..	90 00	24 33
$F\,\bar{1}02$	sehr schmal, gekrümmt	90 00	35 ..	90 00	34 59
$E\,\bar{2}03$	sehr schmal, gekrümmt	90 00	43 ..	90 00	43 19
$D\,\bar{1}01$	herrsch. Doma	90 00	55 00	90 00	55 01
$Q\,\bar{2}01$	Teil einer Krümmung	90 00	70 ..	90 00	70 54
$w\,112$	Teil einer Krümmung	43 ..	48 ..	43 22	47 50
$u\,111$	Teil einer Krümmung	43 ..	65 ..	42 49	65 26
$s\,221$	Teil einer Krümmung	43 ..	77 ..	42 32	77 04
$S\,\bar{2}21$	Teil einer Krümmung	42 ..	77 ..	41 58	76 58
$T\,\bar{3}32$	Teil einer Krümmung	42 ..	73 ..	41 52	72 49
$U\,\bar{1}11$	herrsch. Form	41 45	65 05	41 41	65 03
$V\,\bar{2}23$	sehr schmal, gekrümmt	41 ..	55 ..	41 23	54 58

Symbol	Beschreibung	Beobachtet ± 5′		Berechnet	
		φ	ϱ	φ	ϱ
$W\bar{1}12$	sehr schmal, gekrümmt	41° . . ′	47° . . ′	41° 06′	46° 48′
$X\bar{1}13$	sehr schmal, gekrümmt	41 . .	35 . .	40 29	35 08
$Y\bar{1}14$	sehr schmal, gekrümmt	41 . .	28 . .	39 53	27 37
$Z\bar{1}16$	sehr schmal, gekrümmt	40 . .	19 . .	38 39	18 54
$R\bar{2}12$	sehr schmal, gekrümmt	60 . .	60 . .	60 41	58 37
$\alpha 211$	schmal, gekrümmt	61 . .	73 . .	61 25	73 24
$\beta 321$	schmal, gekrümmt	54 . .	80 . .	53 54	79 38
$A\bar{2}11$	schmal aber glänzend	61 . .	73 . .	60 56	73 09
$B\bar{3}21$	schmal, gekrümmt	54 . .	80 . .	53 32	79 31

Im ganzen sind 41 Formen beobachtet worden; typische Kombinationen sind: 1. *m* (vorherrsch.), *b*, *d*, *D*, *c* (diese Kombination zeigt die Mehrzahl der Kristalle); 2. *D* (vorherrsch.), *m*, *b*, *d*, *J* (tafeliger Habitus, der hauptsächlich an Kristallen englischer Herkunft beobachtet wurde); 3. nach der *b*-Achse gestreckte Kristalle deutscher Herkunft mit *d*, *D*, *m*, *b*, *δ*.

Die Substanz zeichnet sich durch ihren starken Reflexions-Pleochroismus aus. Die Farbe einer Fläche hängt von dem Koordinatenwinkel ϱ ab, d. h. dem Winkel, den die Normale zu der Fläche mit der Zonenachse des Prismas *m* einschließt, wie nachstehende Angaben zeigen:

	ϱ-Winkel	Farbe
$c(001)$	1° 40′	violett
$J(\bar{1}06)$	12 04	violett
$\varepsilon(012)$	38 46	matt braungrün
$D(\bar{1}01)$	55 01	glänzend grün
$d(101)$	56 05	gelbgrün
$\delta(011)$	58 05	gelbgrün
$U(\bar{1}11)$	65 03	grüngelb
$A(\bar{2}11)$	73 09	grüngelb
$m(110)$	90 00	gelb
$b(010)$	90 00	gelb

Für die Untersuchung unter dem Mikroskop eignen sich nicht Kristalle, die mehr als 0,02 mm im Durchmesser haben, da sie im weißen Licht praktisch vollkommen opak sind. Löst man eine geringe Menge von Pinaverdol in heißem Methylalkohol, so erhält man bei raschem Abkühlen winzige Nadeln, die genügend durchsichtig sind. Sie zeigen intensive Farben mit einem Pleochroismus von violettbraun über braun zu tief grünlichbraun, oder in sehr dünnen Lamellen von violett über braun zu gelbbraun. Die Brechungsindizes konnten nur annähernd bestimmt werden. n_α (= Längsrichtung der Kristalle vom prismatischen Habitus) = 1,58 für $\lambda = 625$, n_β und n_γ viel höher als 1,75. Der Richtung n_α entspricht die violette Farbe, den Richtungen n_β und n_γ grünlich braune und gelblich braune Farben und starke Absorption. Die Doppelbrechung ist äußerst hoch. Der optische Charakter

der Hauptzone ist negativ, desgleichen der optische Charakter der Kristalle. Die optische Achsenebene liegt parallel der Streckung. $n_\alpha/c = 5^\circ$ im spitzen Winkel β. Präparate verschiedener Herkunft zeigen nur geringe Variationen in ihren Eigenschaften.

e) Diazine.

L. Mungioli hat einige neue **Pyridazinone (Ketotetrahydropyridazine)** hergestellt (Gazz. chim. ital. 45, 299—304 [1915]). Die folgenden wurden von C. Perrier kristallographisch untersucht (Atti della Soc. Ital. di Sc. Nat. **60**, 102—125 [1921]):

Phenyl-3-methyl-Pyridazinon[1]),

$$\begin{array}{lcl} & CH_3 & \\ & | & \\ CH_2 - & C & = N \\ | & & \;\;| \\ CH_2 - & CO & - N - C_6H_5 . \end{array}$$

Monoklin-holoedrisch. $a : b : c = 1{,}3068 : 1 : 0{,}8081$; $\beta = 109^\circ 20'$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $n\{011\}$, $p\{\bar{1}11\}$.

Kombinationen: 1. *acmp*, 2. *acmnp*. Die Substanz bildet farblose Kristalle mit ebenen und glänzenden Flächen, deren Habitus vom Lösungsmittel abhängig ist. Aus Alkohol wurden nach {100} tafelförmige, aus Äther prismatisch nach [001] entwickelte Kristalle erhalten.

Winkelwerte.

	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
110 : 100	50° 54′—50° 58′	50° 56′	*
001 : 011	37 13 —37 21	37 18	*
001 : $1\bar{1}0$	77 42 —77 57	77 52	*
100 : 010	89 56 —90 1	89 58	90° 0′
001 : 010	89 57 —90 1	89 58	90 0
001 : $\bar{1}11$	50 21 —50 35	50 29	50 24
$\bar{1}11$: $\bar{1}\bar{1}1$	75 33 —75 39	75 35	75 27
100 : 001	70 5 —70 44	70 29	70 31
$\bar{1}10$: $\bar{1}11$	51 30 —51 56	51 43	51 44
$\bar{1}00$: $\bar{1}11$	—	—	62 5

Gute Spaltbarkeit nach {100}. Die Form {100} ist immer vorhanden. Auf {100} verläuft die Auslöschung parallel den Kanten [010] und [001]; die optische Achsenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Dichte = 1,252 bei 15°.

Für die eben beschriebenen Kristalle könnte noch eine andere Aufstellung in Frage kommen, bei welcher zwar die Kristallformen etwas kompliziertere Indizes erhalten, sich jedoch für die topischen Parameter Werte ergeben, die die morphotropische Verwandtschaft der Verbindung mit den nachstehenden, ebenfalls von Perrier (loc. cit.) gemessenen Derivaten des Pyridazins erkennen lassen.

1) Perrier, loc. cit. S. 103.

Die Formen

a	c	m	n	p
{100}	{001}	{110}	{011}	{$\bar{1}$11}

der ersten Orientierung erhalten die Symbole

{100}	{102}	{110}	{122}	{$\bar{1}$22}

bei der zweiten Orientierung und die kristallographischen Konstanten die Werte $a:b:c = 1{,}2324:1:0{,}8081$; $\beta = 91^{\circ}29'$.

o-Tolyl-3-methyl-Pyridazinon[1]),

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ \qquad\quad\ | \\ CH_2-C=N \\ | \\ CH_2-CO-N-C_6H_4-CH_3. \\ \qquad\qquad\qquad\quad (1) \end{array}$$

Rhombisch (holoedrisch oder hemiedrisch) mit $a:b:c = 1{,}1197:1:1{,}0095$.

Beobachtete Formen: b {010}, a {100}, m {110}, n {101}, p {011}, d {111}. Hauptformen: {100}, {011}, {110}. Kombinationen: 1. *mp*, 2. *amop*, 3. *amnpd*, 4. *bamnpd*.

Durch langsames Verdunsten einer Ätherlösung wurden prismatische, nach der Vertikalachse gestrecke Kristalle erhalten, welche die Kombinationen 2. und 3. zeigten und in einem Falle die Kombination 4. Die Kombination 1. wurde an Kristallen beobachtet, die aus einer wasserhaltigen Alkohollösung auskristallisiert waren.

Winkelwerte.

	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
101 : 100	47° 48′—48° 3′	47° 58′	*
110 : 100	48 12 —48 29	48 16	*
101 : 10$\bar{1}$	90 2 —90 35	90 27	90° 36′
101 : 011	58 9 —58 40	58 22	58 30
011 : 110	57 57 —58 13	58 3	57 58
100 : 111	55 00 —60 00	57½	57 37
010 : 110	41 38 —41 48	41 43	41 44

Dichte = 1,186. Gerade Auslöschung. Optische Achsenebene = (100).

***as-m*-Xylyl-3-methyl-Pyridazinon**[2]),

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ \qquad\quad\ | \\ CH_2-C=N \\ |\qquad\qquad\ | \\ CH_2-CO-N-C_6H_3\left\langle\begin{array}{l} CH_3\,(1) \\ CH_3\,(3). \end{array}\right. \end{array}$$

Monoklin-holoedrisch mit $a:b:c = 1{,}0496:1:1{,}2661$; $\beta = 96^{\circ}19'$.

Beobachtete Formen: a {100}, m {110}, n {011}.

1) Perrier, loc. cit. S. 106.
2) Perrier, loc. cit. 109.

Winkelwerte.

	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
011 : 100	86° 2'—86° 16'	86° 8'	*
011 : 01̄1	76 50 —77 3	76 57	*
110 : 100	46 1 —46 27	46 13	*
110 : 011	58 36 —58 55	58 41	58° 47'
110 : 011̄	52 11 —52 25	52 21	52 18

Dichte = 1,175 bei 15°. Auf {001} gerade Auslöschung in bezug auf die Kante [100]; auf {011} bildet die Auslöschungsrichtung mit der *a*-Achse einen Winkel von 17°. Die optische Achsenebene liegt senkrecht zur Symmetrieebene.

o-Tolyl-3-phenyl-Pyridazinon[1],

$$\begin{array}{l} \qquad\quad C_6H_5 \\ \qquad\qquad | \\ CH_2—C = N \\ \;| \qquad\qquad | \\ CH_2—CO—N—C_6H_4—CH_3. \\ \qquad\qquad\quad (1) \qquad\quad (2) \end{array}$$

Monoklin-holoedrisch mit $a:b:c = 0,3601:1:0,2403$; $\beta = 92° 40'$.

Beobachtete Formen: *b*{010}, *o*{101}, *m*{110}, *n*{290}, *p*{121}, *q*{011}. Kombinationen: 1. *bmp*, 2. *bmnq*, 3. *bomnpq*.

Aus Äther wurden farblose, nach {010} tafelige und nach der *c*-Achse gestreckte Kristalle erhalten mit nur an einem Ende ausgebildeten Endflächen. Sie sind fast durchwegs Zwillinge mit der Normalen zu {100} als Zwillingsachse.

Winkelwerte.

	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
010 : 110	70° 3'—70° 24'	70° 13'	*
011 : 01̄1	26 56 —27 6	27 0	*
1̄10 : 011	91 58 —92 14	92 5	*
121 : 010	68 31 —68 48	68 37	68° 39'
121 : 11̄0	67 18 —67 26	67 20	67 16
101 : 010	89 58 —90 1	89 59	90 0
101 : 110	56 42 —56 46	56 44	56 50
101 : 011	35° 32'	35 32	35 16
290 : 010	31 31 —31 32	31 32	31 43

Dichte = 1,247 bei 15°. Auf {010} bildet eine Auslöschungsrichtung mit der Vertikalachse einen Winkel von 25° im stumpfen $\measuredangle \beta$; im konvergenten Licht ist der Austritt der Mittellinie eines großen Achsenwinkels wahrnehmbar.

Verdreifacht man *a*- und *c*-Achse, so erhält man

$$a:b:c = 1,0803:1:0,7209.$$

Die beobachteten Flächen erhalten folgende Symbole

b	*a*	*m*	*n*	*p*	*q*
(010)	(101)	(310)	(230)	(323)	(013).

1) Perrier, l. c. S. 111.

as-m-**Xylyl-3-phenyl-Pyridazinon**[1],

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad C_6H_5 \\ \qquad\qquad\;\; | \\ CH_2—C = N \\ \;| \qquad\quad\;\; | \qquad\qquad\qquad /CH_3\ (1) \\ CH_2—CO—N—C_6H_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; \backslash CH_3\ (3) \end{array}$$

Rhombisch holoedrisch mit $a:b:c = 1{,}0238:1:0{,}7853$. Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$, $o\{101\}$, $p\{203\}$. Kombinationen: 1. *amop*, 2. *amnop*.

Aus Äther wurden klare, farblose Kristalle erhalten, die zwei Ausbildungstypen aufwiesen, entweder Tafeln nach {100} von der Kombination 1 oder Prismen von der Kombination 2.

Winkelwerte.

	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
100 : 101	52°25′—52°37′	52°31′	52°31′
100 : 203	62 36 —62 58	62 55	*
100 : 110	45 38 —45 51	45 40½	*
100 : 120	63 52 —64 3	64 0	63 58
110 : 101	64 43 —64 57	64 53	64 50
203 : 110	71 20 —71 32	71 29	71 27

Dichte = 1,93 bei 15°. Auf der Tafelfläche gerade Auslöschung und Austritt der Mittellinie eines großen Achsenwinkels sichtbar.

Die Serien dieser Methyl- und Phenyl-Pyridazinone ergeben folgendes:

1. In jeder Serie verringert sich das spezifische Gewicht mit steigendem Molekulargewicht und Molekularvolumen.

2. Entsprechende Phenyl-Pyridazinone sind spezifisch schwerer als die Methylverbindungen.

3. Der Einfluß der Substitutionen auf die topischen Achsen ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

Verbindung	χ	ψ	ω	180 — β	
Phenyl-3-methyl-Pyridazinon	6,959	5,325	4,304	70°31′	alte Aufstellung
	6,561	5,324	4,303	88 31	neue Aufstellung
o-Tolyl-3-methyl-Pyridazinon	5,960	5,282	5,532	90 0	
as-m-Xylyl-3-methyl-Pyridazinon	5,410	5,183	6,562	83 47	
o-Tolyl-3-phenyl-Pyridazinon	4,855	13,481	3,240	87°20′	alte Aufstellung
	7,002	6,002	4,672	87 20	neue Aufstellung
as-m-Xylyl-3-phenyl-Pyridazinon	6,777	6,619	5,198	90 0	

1) Perrier, loc. cit. S. 114.

f) Anhang zu den heterozyklischen Verbindungen.

5-Carbolin (Strukturformel mit N und NH).

Diese Substanz haben R. Robinson und S. Thornley durch Erhitzen von 1-γ-Pyridyl-benzotriazol mit sirupöser H_3PO_4 hergestellt und ihre chemischen Eigenschaften im Journ. chem. soc. London (Trans. **125**, 2169 [1924]) beschrieben. Schmelzpunkt = 225°. Eine kristallographische Untersuchung hat G. Greenwood ausgeführt (Min. Mg. **20**, 393—405 [1925]). Letzterer teilt folgendes mit[1]):

Monoklines Kristallsystem, die anwesenden Flächen deuten auf Holoedrie hin. $a:b:c = 0{,}8043:1:0{,}4285$; $\beta = 68°46'$.

Winkelwerte.

	Grenzen:	Mittel:	Berechnet:
$110:1\bar{1}0$	73° 2′—74° 6′	73° 43′	*
$010:\bar{2}11$	70 35 —71 59	71 6	*
$\bar{1}10:\bar{2}11$	48 51 —49 47	49 28	*
$110:001$	72 24 —73 27	72 53	73° 9′
$010:\bar{1}11$	45 39 —45 45	45 42	45 44
$001:\bar{1}11$	37 46 —38 39	38 19	38 17
$001:\bar{2}11$	60 5 —60 38	60 25	60 6
$110:120$	19 2 —20 47	19 41	19 27

Vorherrschend sind {001} und {110}, öfters gut ausgebildet ist {$\bar{2}11$}; die zwar häufig vorkommenden Formen {010}, {120} und $\bar{1}11$} sind nur schwach entwickelt. Keine Spaltbarkeit. Wegen der dunklen Farbe und der Undurchsichtigkeit der Kristalle konnte keine optische Untersuchung ausgeführt werden.

III. Pflanzenalkaloide.

E. T. Wherry hat vier **Chinaalkaloide** optisch untersucht. Die Reinigung und Rekristallisation des käuflich erhaltenen Materials wurde von E. Yanovsky besorgt (E. T. Wherry und E. Yanovsky, Journ. Amer. chem. soc. **40**, 1063 bis 1074 [1918]; siehe auch die Berichtigung auf S. 1955). Die in Tabellenform angegebenen Resultate seien hier wiedergegeben.

Eigenschaften der vier **Cinchona-Alkaloide**.

I. Lösungsmittel: Alkohol.

Substanz	Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$	Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$	Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$	Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 1\ C_2H_5OH$
Lösungsm. aufgen.	kein	kein	kein	1 Molekül
Kristallsystem	monoklin	rhombisch	rhombisch (?)	rhombisch
Habitus	Platten, Stäbch.	Platten, Stäbch.	feine Nadeln	Stäbch., Fetzen
Spaltbarkeit nach	Längsrichtung	Längsrichtung	Längsrichtung	Längsrichtung

1) Greenwood, loc. cit. S. 404.

I. Lösungsmittel: Alkohol (Fortsetzung).

Substanz	Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$	Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$	Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$	Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 1\ C_2H_5OH$
n_α	1,570	1,610	1,620	1,550
n_β	1,685	1,625	1,625	1,570
n_γ	1,690	1,675	1,630	1,690
$n_\gamma - n_\alpha$	0,120	0,065	0,010	0,140
gewöhnlich wahrnehmbar	n_γ und Mittel von n_α und n_β	n_γ und Mittel von n_α und n_β	n_α und Mittel von n_β und n_γ	n_γ und Mittel von n_α und n_β
Auslöschung	‖	‖	‖	‖
Ordn. d. Interf.-Farb.	4.	2. (oder 1.)	1.	4.
Doppelbrechung	äußerst stark	sehr stark	schwach	äußerst stark
Charakt. d. Hauptzone	+	+	—	+
Optisch	zweiachsig	zweiachsig	zweiachsig (?)	zweiachsig
Interfer.-Fig. sichtbar	oft	selten	nie	gelegentlich
2 E	klein, 38°	groß, 100°	n. b.	mittelgroß, 80°
opt. Charakter	—	+	n. b.	+
Dispersion	$\varrho < v$	schwach	stark	$\varrho < v$

II. Lösungsmittel: Benzol.

Substanz	Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$	Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O + 1\ C_6H_6$	Chinin stabil $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 1\ C_6H_6$	Chinin inst. $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 1\ C_6H_6$	Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2 + \frac{1}{2}\ C_6H_6$	Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2$
Lösungsm. aufgen.	kein	1 Molekül	1 Molekül	1 Molekül	$\frac{1}{2}$ Molekül	kein
Kristallsystem	monoklin	rhombisch	rhombisch	rhombisch	rhombisch	rhombisch
Habitus	Platten, Stäbchen	Stäbchen	Stäbchen, Nadeln	Fetzen	Fetzen, Stäbchen	Nadeln
Spaltbarkeit nach	Längsricht.	Längsricht.	Längsricht.	vorhanden	vorhanden	Längsricht.
n_α	1,570	1,595	1,608	1,525	1,575	1,580
n_β	1,685	1,620	1,611	1,630	1,595	1,665
n_γ	1,690	1,655	1,615	1,655	1,685	1,690
$n_\gamma - n_\alpha$	0,120	0,060	0,007	0,130	0,110	0,110
gewöhnlich wahrnehmbar	n_γ u. Mittel v. n_α u. n_β	n_γ u. Mittel v. n_α u. n_β	n_γ u. Mittel v. n_α u. n_β	mittlere n	mittlere n	n_γ und n_α
Auslöschung	gerade	gerade	gerade	gerade	gerade	gerade
Ordn. d. Interf.-Farb.	4.	2.	1.	4.	3.	3.
Doppelbrechung	äuß. stark	sehr stark	schwach	äuß. stark	äuß. stark	äuß. stark
Charakt. d. Hauptzone	+	+	+	+	+	+
Optisch	zweiachsig	zweiachsig	zweiachsig	zweiachsig	zweiachsig	zweiachsig
Interfer.-Fig. sichtbar	oft	selten	selten	oft	oft	gelegentlich
2 E	klein, 38°	groß	groß	groß 110°	m.-groß 85°	groß, 100°
opt. Charakter	—	+	+	—	+	—
Dispersion	$\varrho < v$	?	?	$\varrho < v$	$\varrho < v$	?

Zur Unterscheidung der vier Alkaloide voneinander hat Wherry noch folgende Bestimmungstabellen zusammengestellt:

I. Die aus Alkohol rekristallisierte Substanz wird in einer Immersionsflüssigkeit mit $n = 1,680$ untersucht.

Kristalle meist in Form von Nadeln. Alle Brechungsindizes viel höher als die der Flüssigkeit. Zwischen gekreuzten Nicols gelb 1. Ordnung und negative Hauptzone:

Chinin.

Kristalle meist in Form von Stäbchen oder Platten. Der Brechungsindex des in der Längsrichtnng sich fortpflanzenden Lichtstrahles ist etwas niedriger als derjenige der Flüssigkeit; zwischen gekreuzten Nicols Interferenzfarben 1. und 2. Ordnung; positive Hauptzone; im konvergenten Licht keine Interferenzfigur sichtbar:

Cinchonidin.

Kristalle meist in Form von Platten oder unregelmäßigen Körnern. Der Brechungsindex des in der Längsrichtung sich fortpflanzenden Strahles ist höher als derjenige der Flüssigkeit; zwischen gekreuzten Nicols Interferenzfarben 3. oder 4. Ordnung, selten niedrigere; positive Hauptzone; im konvergenten Licht ist oft eine (wenn auch nur partielle) Interferenzfigur sichtbar:

Cinchonin oder Chinidin.

Zur Unterscheidung dieser beiden Substanzen voneinander muß eine Probe in einer Flüssigkeit mit $n = 1,570$ untersucht werden. Der Brechungsindex in Richtung quer zur Streckung ist entweder höher oder gleich dem der Flüssigkeit. $2E$ ist klein, der optische Charakter negativ:

Cinchonin.

Der Brechungsindex in Richtung quer zur Streckung ist entweder niedriger oder gleich dem der Flüssigkeit. Der Achsenwinkel ist groß, der optische Charakter positiv:

Chinidin.

II. Die aus Benzol rekristallisierte Substanz wird in einer Flüssigkeit mit $n = 1,670$ untersucht.

Kristalle meist in Form von Nadeln. Alle Brechungsindizes viel niedriger als n der Flüssigkeit; zwischen gekreuzten Nicols Farben 1. Ordnung:

Chinin.

Kristalle meist in Form von Stäbchen oder Platten. Der Brechungsindex in Richtung der Streckung ist niedriger als derjenige der Flüssigkeit. Zwischen gekreuzten Nicols Farben 2. Ordnung, im konvergenten Licht keine deutliche Interferenzfigur sichtbar:

Cinchonidin.

Kristalle meist Platten oder Stäbchen. Der Brechungsindex in Richtung der Streckung ist höher als derjenige der Flüssigkeit. Zwischen gekreuzten Nicols meist Interferenzfarben 3. oder 4. Ordnung; im konvergenten Licht oft eine (wenn auch nur partielle) Interferenzfigur sichtbar:

Cinchonin oder Chinidin.

Eine zweite Probe wird in eine Flüssigkeit mit $n = 1{,}690$ getaucht. Der Brechungsindex in Richtung der Streckung ist gleich demjenigen der Flüssigkeit. Kleiner Achsenwinkel:

Cinchonin.

Der Brechungsindex in Richtung der Streckung ist entweder etwas niedriger oder gleich dem der Flüssigkeit. Großer Achsenwinkel:

Chinidin.

Die instabile Form von Chinin ist in dieser Bestimmungstabelle nicht enthalten, doch wird sie in der Praxis selten angetroffen; der eine ihrer Brechungsindizes ist niedriger als 1,530.

Als Immersionsflüssigkeiten können Lösungen von Kalium-Quecksilberjodid in Glyzerin angewandt werden; in den üblichen Immersionsflüssigkeiten sind die Alkaloide löslich.

H. Buttgenbach (Mém. de la soc. royale des sc. de Liège [3] **12**, [1924]) untersuchte einige **Derivate des Cotarnin**, $C_{12}H_{15}NO_4$. Die Substanzen sind von Ch. Meurice und E. De Vries hergestellt und von ihnen vom chemischen Standpunkte beschrieben worden (Bull. de l'Assoc. des Ing. Chimistes sortis de l'Inst. Meurice nov.-déc. 1922 und janv.-févr. 1923). Es sind die folgenden:

Meta-Xylol-hydrocotarnin[1]**.**

Gelbliche, glasglänzende Kristalle von rhombischer Symmetrie. $a:b:c = 0{,}58526:1:0{,}77508$. Beobachtete Formen: {010}, {021}, {100}, letztere nicht immer anwesend.

$110:100 = 30°28'$	$110:1\bar{1}0 = 60°40'$ (ber. $60°56'$)
$021:0\bar{2}1 = 42\ 22$	$110:021 = 79\ 30$ (ber. $79\ 29$)

Optische Achsenebene = (001). n_γ (stumpfe Bisektrix?) steht senkrecht auf {010}. Sehr hohe Doppelbrechung.

Ortho-Toluol-hydrocotarnin.

Die gelblichen, glasglänzenden Kristalle von monokliner Symmetrie sind begrenzt von: {100}, {110}, {001}, {11$\bar{1}$}. $a:b:c = 1{,}7495:1:1{,}9940$; $\beta = 119°8'$.

Winkelwerte:	Beobachtet:	Berechnet:
$110:100 =$	$56°48'$	—
$100:001 =$	60 52	—
$110:111 =$	57 28	—
$110:\bar{1}10 =$	66 34	$66°24'$
$110:1\bar{1}0 =$	113 30	113 36
$110:001 =$	74 52	74 32

Mehrere Kristalle wiesen noch {$\bar{2}$12} auf, an einem Kristall wurde die Form {20$\bar{1}$} beobachtet.

1) Buttgenbach, loc. cit.

	Beobachtet:	Berechnet:
$\bar{2}12 : \bar{1}00$	62°26′	62°14′
$\bar{2}12 : 001$	71 48	71 30
$\bar{2}12 : \bar{2}\bar{1}2$	78 26	78 7
$001 : 20\bar{1}$	87 8	86 50

Die stumpfe Bisektrix steht senkrecht auf {100}, die spitze Bisektrix tritt auf {001} aus. Die optische Achsenebene ist (010). Positiver optischer Charakter und sehr starke Doppelbrechung.

Meta-Toluol-hydrocotarnin [1]).

Perlmutterglänzende, gelbe Lamellen (Spaltblättchen?) vereinigen sich zu kleinen Büscheln. Sie zeigen lebhafte Interferenzfarben 2. Ordnung und den Austritt der positiven spitzen Bisektrix. $2E = 57°30'$. Die Spur der optischen Achsenebene verläuft parallel der Längsrichtung.

Para-Toluol-hydrocotarnin

bildet ein gelbes Pulver. Kleine Blättchen zeigen schwache Doppelbrechung und den schiefen Austritt der optischen Achse eines zweiachsigen Kristalles.

Von E. T. Wherry und E. Yanovsky (Journ. Washington ac. sc. 9, 505—513 [1919]) wurden an Morphin und einigen seiner Derivaten kristallographische Untersuchungen ausgeführt. Das Alkaloid Morphin kristallisiert aus allen üblichen Lösungsmitteln als Monohydrat.

Morphin-Monohydrat [2]), $C_{17}H_{19}O_3N.H_2O$.

Aus Methyl-Alkohol rekristallisierte Kristalle wurden auf einem zweikreisigen Goniometer gemessen. Die Messungsresultate enthält nachstehende Tabelle. Das angeführte Achsenverhältnis ist das Mittel aus allen von älteren Autoren für diese Substanz angegebenen Werten.

Rhombische Hemiedrie. $a : b : c = 0,499 : 1 : 0,927$.

		Beobachtet		Berechnet	
		φ	ϱ	φ	ϱ
010	vorherrschende Spaltfläche	0°00′	90°00′	0°00′	90°00′
110		63 30	90 00	63 29	90 00
011		0 00	42 50	0 00	42 50

Brechungsindizes $\left[\begin{matrix}20^{\circ}\\ D\end{matrix}\right]$: $n_\alpha = 1,580$, $n_\beta = 1,625$, $n_\gamma = 1,645$; $n_\gamma - n_\alpha = 0,065$, alle $\pm 0,005$. n_β liegt gewöhnlich parallel der Streckung der stäbchenförmigen Kristalle. Die optische Achsenebene ist normal zur Längsrichtung. $2E$ = annähernd 125°; optischer Charakter negativ. Starke Dispersion $2E_\varrho > 2E_v$.

Codein, Morphin-Methylester [2]), $C_{18}H_{21}NO_3$.

Das wasserfreie Alkaloid wurde aus einer Äthylacetatlösung in schönen Kristallen erhalten, die einen Durchmesser von 2 mm erreichten. Die Messungsresultate sind in nachstehender Tabelle angegeben.

1) Buttgenbach, loc. cit. 2) Wherry, Yanovsky, loc. cit. S. 507.

Rhombisch hemiedrisch. $a:b:c = 0{,}931 : 1 : 0{,}509$.

		Beobachtet		Berechnet	
		φ	ϱ	φ	ϱ
010	schmal, oft abwesend	—	—	0°00′	90°00′
100	vorherrschend	90°00′	90°00′	90 00	90 00
110		47 00	90 00	47 03	90 00
120		28 15	90 00	28 14	90 00
011	klein, oft abwesend	—	—	0 00	26 59
101	vorherrschende Endfläche	90 00	28 40	90 00	28 40
111	+ und — gut ausgebildet	47 00	36 45	47 03	36 45

Die gleichen Formen wurden auch an Exemplaren beobachtet, die aus absolutem Äther, aus Methyl- und Äthylalkohol erhalten wurden, es sind augenscheinlich dieselben, die schon Arzruni (Groth 5, 964) angeführt hat. Approximative Messungen der Lichtbrechung ergaben: $n_\alpha = 1{,}62$, $n_\beta = 1{,}63$, $n_\gamma = 165$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}03$. $2E =$ etwa 125°. Optisch positiver Charakter. Starke Dispersion $2E_\varrho > 2E_\nu$.

Codein-Monohydrat[1], $C_{18}H_{21}NO_3 . H_2O$.

Zu Messungen wurden Kristalle verwandt, die aus einer wässerigen Lösung und aus einer wasserhaltigen Methylalkohollösung erhalten waren. Sie erreichten einen Durchmesser von 2 mm. Die Resultate lauten:

Rhombisch, vermutlich hemiedrisch. $a:b:c = 0{,}960 : 1 : 0{,}830$.

		Beobachtet		Berechnet	
		φ	ϱ	φ	ϱ
001	schmal, oft abwesend	—	0°00′	—	0°00′
110	vornerrschend	46°10′	90 00	46°10′	90 00
012		0 00	22 35	0 00	22 32
011		0 00	39 40	0 00	39 42
101	von Heydrich beobachtet	—	—	90 00	40 51

Die Brechungsindizes wurden annähernd bestimmt zu $n_\alpha = 1{,}54$, $n_\beta = 1{,}64$, $n_\gamma = 1{,}69$, $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}15$. $2E =$ etwa 130°. Negativer optischer Charakter. Deutliche Disperson $2E_\varrho < 2E_\nu$.

1) Wherry, Yanovsky, loc. cit. S. 508.

Codethylin, Morphin-Äthylester-Monohydrat[1]), $C_{19}H_{23}NO_3 . H_2O$.

Dieses Alkaloid wurde erhalten durch Fällung einer wässerigen Lösung seines Hydrochlorids (im Handel **Dionin** genannt) mit Ammonium-Hydroxyd. Aus Äther rekristallisierte Exemplare mit dem Schmp. = 83° enthielten etwas Wasser; sie erreichten einen Durchmesser von 5 mm. Bei der vom Verfasser gewählten Aufstellung der Kristalle tritt ihre Verwandtschaft mit den beiden oben beschriebenen Monohydraten zutage. Die Resultate der Messungen lauten:

Rhombisch, vermutlich hemiedrich. $a : b : c = 1,454 : 1 : 0,789$.

		Beobachtet		Berechnet	
		φ	ϱ	φ	ϱ
010	schmale Spaltfläche	0° 00′	90° 00′	0° 00′	90° 00′
210		54 00	90 00	53 59	90 00
110		34 30	90 00	34 31	90 00
012	schmal	0 00	21 30	0 00	21 32
011	herrschende Endfläche	0 00	38 15	0 00	38 16
101	gut entwickelt	90 00	28 30	90 00	28 29

Die Immersionsmethode ergab für die Brechungsindizes folgende approximative Werte: $n_\alpha = 1,55$, $n_\beta = 1,58$, $n_\gamma = 1,65$, $n_\gamma - n_\alpha = 0,10$. $2E$ um 125°. Positiver optischer Charakter. Deutliche Dispersion $2E_\varrho > 2E_v$.

Heroin, Diacetyl-Morphin[2]), $C_{21}H_{23}NO_5 = C_{17}H_{17}NO(CH_3COO)_2$.

Durch Rekristallisation des im Handel erhältlichen Alkaloids wurde die Verbindung mit dem konstanten Schmelzpunkt 171—172° erhalten. Sie kristallisiert gut aus Äther, Äthylacetat und Methylalkohol. Vier schön ausgebildete, aus Äthylacetat ausgeschiedene Kristalle wurden gemessen und folgende Resultate erhalten:

Rhombisch hemiedrisch. $a : b : c = 0,8952 : 1 : 0,4979$.

		Beobachtet		Berechnet	
		φ	ϱ	φ	ϱ
010	vorherrschend	0° 00′	90° 00	0° 00′	90° 00′
100	schmal aber gut entwickelt	90 00	90 00	90 00	90 00
210	schmal	65 55	90 00	65 54	90 00
110	herrsch. Prisma	48 10	90 00	48 10	90 00
011	schmal aber sicher gestellt	0 00	26 30	0 00	26 28
021	sehr schmal	0 00	45 ±	0 00	44 53
101	schmal aber gut entwickelt	90 00	29 07	90 00	29 06
201	klein aber sichergestellt	90 00	48 ±	90 00	48 03
111	herrsch. Endbegrenz. + u. —	48 10	36 45	48 10	36 45

1) Whery, Yanovsky, loc. cit. S. 509. 2) Dieselben loc. cit. S. 511.

Für die Brechungsindizes wurden nach der Immersionsmethode folgende Werte gefunden: $n_\alpha = 1{,}56$, $n_\beta = 1{,}60$, $n_\gamma = 1{,}61$. $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}05$. Die Kristalle sind nach {010} tafelig ausgebildet, die optische Achsenebene liegt parallel der Tafelfläche. $2E$ ist annähernd = 110°. Negativer optischer Charakter. Starke Dispersion $2E_\varrho > 2E_v$.

Aus den Achsenverhältnissen der untersuchten Alkaloide ist ersichtlich, daß sie in kristallographischer Hinsicht miteinander verwandt sind. Um die Wirkung der zum Morphin-Molekül hinzutretenden Gruppen beurteilen zu können, wurden die topischen Parameter der Kristalle mit Hilfe von approximativ ermittelten Dichten berechnet. Die Zahlenwerte lauten:

		Dichte	χ	ψ	ω
Morphin	... + 1 H_2O	1,32	3,95	7,92	7,34
Codein	Methylester	1,32	7,28	7,82	3,98
Codein	Methylester + 1 H_2O	1,31	6,45	6,72	5,58
Codethylin	Äthylester + 1 H_2O	1,29	8,83	6,07	4,79
Heroin	Diacethylderivat	1,32	7,66	8,56	4,26

Zur Unterscheidung einiger Pflanzenalkoloide voneinander gibt F. E. Wright (Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1647—1658 [1916] in einer Arbeit, in welcher er den Nutzen der Anwendung des petrographischen Mikroskops zur Identifizierung chemisch nur schwer voneinander zu unterscheidender Substanzen bespricht, die in der Tabelle auf S. 569 wiedergegebenen optischen Daten an (einige seiner Angaben sind seither erweitert worden, siehe die Arbeiten von E. T. Wherry und E. Yanovsky über Morphin und seine Derivate und über die Cinchona-Alkaloide, S. 565 und S. 561).

R. Wegscheider und E. Späth (Sitzungsber. K. Ak. Wiss. Wien, Math.-nat. Kl. Abt. IIb 125, 92—117 [1916]) haben einige Abkömmlinge der Opiansäure hergestellt. Die beiden nachstehenden Verbindungen sind von V. v. Lang kristallographisch untersucht worden.

Bromopiansäure-methylesterdiacetat[1].

Durch Verdunsten einer benzolischen Lösung wurden sechsseitige Prismen von rhombischer Symmetrie mit {100} und {110} und dazu senkrechter Endfläche {001} erhalten; außerdem wurde noch die Form {940} beobachtet.

Winkelmessungen ergaben: $a : b = 1 : 0{,}591$.

	Berechnet:	Beobachtet:
100 : 110	59° 25′	59° — 61°
110 : $\bar{1}$10	61 10	60 40 — 61 50
100 : 940	43 14	42 30 — 44
940 : 110	16 11	15 40 — 18
940 : $\bar{9}$40	93 32	—

Auf {100} sieht man in symmetrischer Lage die beiden optischen Achsen mit einem Winkel von annähernd 100° und negativem Charakter. Die Achsenebene liegt parallel der Kante [010]. Die Prismenwinkel, obwohl an einzelnen

1) Lang in Wegscheider und Späth, loc. cit. S. 107.

Name[1]	Habitus	Längsricht.	Opt. Orient.	n_α	n_β	n_γ	Doppelbrechung	$2E$	Opt. Char.	Dispersion	Bemerkungen
Morphin	Nadeln, Prismen	±	$c = n_\beta$	1,580	1,625	1,650	stark	groß	—	$2E_\varrho > 2E_v$	Opt. Achsenebene normal zur Längsrichtung
Codein	rundliche Körner			$<1,525$		$>1,60$	sehr stark	sehr groß	—	schwach	löslich in Immersionsflüssigkeiten
Strychnin	Prismen	+	$c = n_\gamma$	1,61	1,68	1,74	sehr stark	sehr groß	+?	merklich	gut ausgebildete Kristalle
Brucin	sehr feinkörnig			$<1,60$		$>1,65$	stark				löslich in Immersionsflüssigkeiten
Chinidin	feine Nadeln	—	$c = n_\alpha$	$<1,60$		$>1,65$	stark	einachs.?	—		tetragonal?
Chinin	sehr feinkörnig			$<1,60$			mittelmäßig				löslich in Immersionsflüssigkeiten
Cinchonidin	radiale Sphärolithe	+	$c = n_\gamma$	$<1,615$		1,65	mittelmäßig				wird angegriffen von Immersionsflüssigkeiten
Cinchonin	prismatisch tafelig	+	$c = n_\gamma$	1,575		1,690	stark	40°—50°		$2E_\varrho < 2E_v$	opt. Achsenebene normal zur Längsrichtung
Cocain	Körner			1,49		1,58	stark	sehr groß			löslich in Immersionsflüssigkeiten
Atropin	Nadeln u. Prismen	±	$c = n_\beta$	1,580		1,60	mittelm. bis schwach	groß	—?	merklich	opt. Achsenebene normal zur Längsrichtung
Papaverin	Prismen	—	$c = n_\alpha$	1,625		1,690	stark	groß		merklich	wird angegriffen von Immersionsflüssigkeiten

1) F. E. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 38, 1647—1658 (1916).

Kristallen ganz gut meßbar, stimmen an verschiedenen Individuen um Grade nicht, was von Wiederholungen der Flächen herkommen mag. Doch sieht man durch die Fläche (001) im Polarisationsapparat keine Zwillingsstruktur.

Nitroopiansäure-n-äthylester[1]).

Durch Verdunsten einer benzolischen Lösung wurden große Kristalle von monokliner Symmetrie erhalten. $a:b:c = 0,4710:1:0,5351$; $\beta = 111°51'$. Beobachtete Formen: {010}, {001}, {110}, {11$\bar{1}$}.

Winkelwerte:	Berechnet:	Beobachtet:
010 : 110	—	*66° 23′
110 : 1$\bar{1}$0	47 14	47 28
$\bar{1}\bar{1}$1 : 001	—	*63 39
001 : 110	—	*70 4
110 : 11$\bar{1}$	46 17	47 3
010 : 11$\bar{1}$	67 33	—
11$\bar{1}$: 1$\bar{1}\bar{1}$	44 57	45 24
110 : 1$\bar{1}\bar{1}$	67 21	—

Die braungelben Kristalle eignen sich wegen Verwachsungen schlecht zu Messungen; auch sind die Flächen {110} rauh, die Flächen {010} und {11$\bar{1}$} sind muschelig, letztere überdies sehr schmal. Habitus plattenförmig nach {001}, jedoch finden sich auch dickere Kristalle, bei denen die Formen {001} und {110} gleich entwickelt sind. Auf {001} ist der Austritt einer optischen Achse sichtbar; die Achsenebene liegt parallel der Symmetrieebene.

α-Methyltetrahydroberberin, $C_{21}H_{23}O_4N$

ist von F. Machatschki kristallographisch untersucht worden (diese Zeitschr. 59, 209—215 [1923]).

Lupinin-Nitrat, $C_{10}H_{19}ON.HNO_3$.

Scheibe stellt diese Verbindung in die tetragonale Enantiomorphie (siehe Groth 5, 977). Nach H. Steinmetz weisen Ätzfiguren auf Paramorphie hin und das optische Achsenbild ist das eines zweiachsigen Kristalles mit äußerst kleinem Achsenwinkel (diese Zeitschr. 56, 157—166 [1921]).

Strychnin-Nitrat, $C_{21}H_{22}N_2O_2.NO_3H$.

An dieser Verbindung hat H. Steinmetz kristallographische und optische Untersuchungen ausgeführt (diese Zeitschr. 56, 157—166 [1921]).

In den vorstehenden Auszügen finden sich Angaben über folgende Kristallarten:

1) Lang in Wegscheider und Späth, loc. cit. S. 115.

Die Angaben entstammen den Arbeiten folgender Autoren:

Berichtigung zu Bd. 64.

Seite 401 Fig. 1 lies $\dfrac{2\sin\Theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ statt $\dfrac{\sin\Theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$.

Bemerkung zu meiner Veröffentlichung über den Lorentzfaktor und die Intensitätsverteilung in Debye-Scherrer-Ringen (diese Zeitschrift 64, 115 [1926]).

Von M. v. Laue.

In § 7 der genannten Veröffentlichung habe ich eine Beziehung zwischen Streifenbreite und Teilchengröße zum Vergleich herangezogen, die mir aus dem dort zitierten Buch von Wyckoff bekannt war. Dabei habe ich übersehen, daß diese Formel von P. Scherrer 1918 in den Göttinger Nachrichten, S. 99, und in der 3. Auflage von Zsigmondys Kolloidchemie, S. 394 (1920) angegeben ist. In diesem Sinn ist also die Anmerkung 1 auf S. 115 dieses Bandes zu berichtigen.

Bücherbesprechungen.

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms. Bd. I: Meßmethoden und Meßtechnik von L. Holborn, Technik des Experiments von E. v. Angerer. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. 1926. 17×24 cm. 484 Seiten. Preis brosch. ℳ 40.—, geb. ℳ 42.—

Der erste Band dieses großangelegten Handbuches bringt in dem Aufsatz Holborn eine Darlegung des Einheitenwesens in der Physik und der prinzipiell wichtigen Meßmethoden zur Festlegung der Einheiten. Mechanische, kalorische, elektrodynamische und optische Einheiten werden der Reihe nach besprochen. Die Auswahl beschränkt sich auf die Grundeinheiten und einige abgeleitete, sowie auf einige Meßmethoden, wobei sowohl eigentliche Präzisionsmethoden als auch alltäglichere Laboratoriumsmethoden an die Reihe kommen. Hierdurch wird ein etwas willkürliches Element in die Auswahl getragen, so daß der Leser sich manchmal mit der Aussicht auf die weiteren Fachbände trösten muß.

In sich ausgeglichener ist der Beitrag Angerer, der der fundamentalen Kunst des experimentell arbeitenden Physiker gewidmet ist: der Kenntnis und Beherrschung des Materials. Dem Verfasser des bekannten Bändchens über die »technischen Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen« ist diese erheblich erweiterte Darstellung von 230 Seiten bestens gelungen. Über ihren Inhalt mögen einige Stichworte orientieren: Werkstoffe; Löten, Schweißen, Kitten; Glasverarbeitung; Versilbern; Vakuumtechnik; dünne Folien und Drähte; Photographie usw. Wichtig ist, daß bei vielen Materialien die Bezugsquellen angegeben sind. Dem im Laboratorium tätigen Physiker und Kristallographen wird dieser Artikel viele nützliche und sonst kaum gesammelt zu findende Anregungen geben. — Die Ausstattung des Buches ist gut. P. P. Ewald.

G. Sachs und G. Fiek: **Der Zugversuch.** Anleitung für die Ausführung und Auswertung der Versuche, sowie für die Beurteilung der Ergebnisse. XII + 252 Seiten mit 202 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1926. Preis brosch ℳ 12,—, geb. ℳ 15,—.

Die neueren experimentellen Untersuchungen an nichtmetallischen wie auch an metallischen Einkristallen haben deutlich gezeigt, welche außerordentliche Tragweite den bisher so vernachlässigten Festigkeitseigenschaften der Kristalle und ihren Zusammenhängen mit anderen Kristalleigenschaften beizumessen ist. Sind es doch gerade die Festigkeitseigenschaften, welche die scheinbar grundsätzlich bereits erledigte Frage nach dem Molekularaufbau der Kristalle gewissermaßen wieder von neuem aktuell gemacht haben — eine Frage, deren Erledigung die Abkehr vom beliebig ausgedehnten streng »idealen« Kristallgitter zugunsten einer weniger gleichförmigen Realstruktur erforderlich zu machen scheint. Unter diesen Umständen muß es auch dem Kristallphysiker hochwillkommen sein, ein Werk zu besitzen, welches über die wichtigste, weil einzig übersichtliche Methode zur Bestimmung von Festigkeitsgrößen erschöpfenden Aufschluß bietet: Über den Zugversuch. Das vorliegende Werk ist der erste und wie auch sogleich gesagt werden darf, trefflich gelungene Versuch, die schon fast unübersehbare technische und wissenschaftliche Literatur über diesen Gegenstand unter modernen Gesichtspunkten zusammenfassend zu ver-

arbeiten. Das Buch zerfällt in zwei Teile. Im ersten, weitaus überwiegenden Abschnitte behandelt G. Sachs »die Grundlagen des Zugversuches« (172 Seiten), worauf G. Fiek die hauptsächlich für den Praktiker maßgebenden »Gesichtspunkte für die Auswahl der Apparatur bei Zerreißversuchen« (41 Seiten) darlegt.

Die klare und dabei stets wohltuend knappe Art, mit welcher G. Sachs der Vielseitigkeit seiner Aufgabe gerecht wird, bietet jedem, auch dem diesen Fragen bisher Fernegestandenen, die Gelegenheit zu einer mühelosen Einführung sowohl in die mechanischen Grundlagen der Materialprüfung als auch in die für die Deutung der Ergebnisse maßgebenden Eigenschaften der Festkörper. Die mechanischen Grundlagen sind aufgeteilt über die Unterabschnitte: Grundvorstellungen der Materialprüfung, Elastische Eigenschaften, Der Beginn bleibender Verformungen, Mechanische Grundeigenschaften, Der praktische Zerreißversuch, Die Dehnung, Die wahre Zugkurve, Die Bedeutung der Kennziffern beim Zerreißversuch, Kerbwirkungen, Bruchformen, Zugversuch und andere Festigkeitsprüfungen, Zusammengesetzte Beanspruchung und kritische Zustände. Die Behandlung der stofflichen Grundlagen erfolgt in den Abschnitten: Aufbau und Eigenschaften von Metallkristallen, Eigenschaften von Kristallhaufwerken, Nachwirkungserscheinungen — innere Spannungen und Ermüdung, Einfluß von Kaltverformung, Geschwindigkeit und Temperatur, Festigkeitseigenschaften von Legierungen. Ein reichhaltiges, geschickt angelegtes Literatur- und Sachverzeichnis vermeidet die lästige Überbürdung des Textes mit Anmerkungen und macht das Buch gleichzeitig zu einem bequemen Nachschlagewerk.

Die grundlegenden mechanischen Eigenschaften werden im wesentlichen nach P. Ludwik eingeführt und auch sonst überall die modernsten Ergebnisse und Anschauungen berücksichtigt. Vielleicht würde es sich empfehlen, die auf einschnürende und nicht einschnürende Stoffe bezughabenden Unterschiede in Anbetracht ihrer Wichtigkeit nicht nur von Fall zu Fall hervorzuheben, sondern auch an einer besonderen Stelle zusammenzufassen. Die Bedeutung des Trennungswiderstandes für die Praxis dürfte vom Verfasser etwas zu gering eingeschätzt worden sein. Bei der Erörterung der »inneren« Kerbwirkung durch Löcher u. dgl. wie auch in der Literaturzusammenstellung vermißt man die Erwähnung der leicht zugänglichen Arbeiten von K. Wolf, sowie eine ältere Untersuchung von A. Basch. Im Zusammenhange damit oder anläßlich des Abschnittes über die kritischen Zustände wäre wohl auch eine Erwähnung der Zerreißversuche von A. A. Griffith an geritzten Gläsern willkommen gewesen und ein kurzer Hinweis darauf, daß sich die Zerreißspannungen in diesem — bisher einzigen! — Falle auf Grund der Oberflächenenergie des Materiales erfolgreich vorausberechnen ließen. Dem prinzipiell bedeutungsvollen Einfluß von Oberfläche und Oberflächenbeschaffenheit ist in dem Buche leider an keiner Stelle die ihm gebührende besondere Würdigung zuteil geworden — ein Mangel, dem aber bei einer Neuauflage leicht abgeholfen werden könnte.

Das Buch ist nahezu druckfehlerfrei und vom Verlage vorbildlich ausgestattet. Insbesondere gilt dies auch von den zahlreichen Abbildungen, deren glückliche Auswahl zu seinem hohen Werte nicht unwesentlich beiträgt.

A. Smekal, Wien.

Autorenregister zu Band 64.

Sachregister zu Band 64.

(Verzeichnis der besprochenen und behandelten Kristallarten.)

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

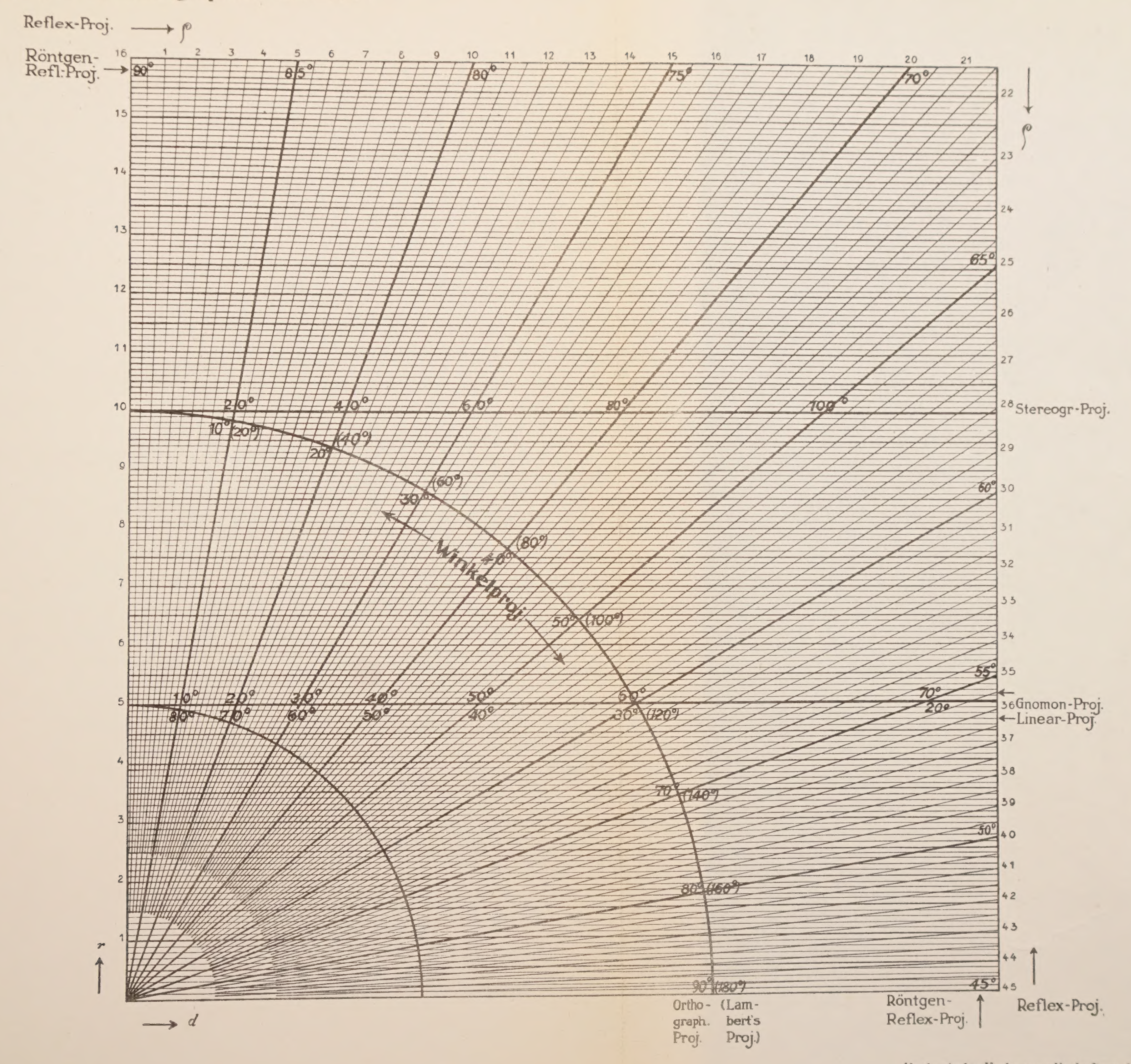
P.

Q.

R.

S.

T.



Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig